This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Chemica
QD
34
.E7
G2

Ueber Tetramethylbenzidindioxyd und die Oxydation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Sulfomonopersäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPH. DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL.

VON

N. LESLIE GEBHARD, 1851 Exhibitioner,
aus Birmingham, England.

AKTIEN-BUCHDRUCKEREI ZÜRICH
1905.

Digitized by Google

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr R. Nietzki und Prof. Dr F. Fichter.

Basel, den 2. März 1905.

Prof. Dr K. Von der Mühll,
Dekan.

Digitized by Google

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich auf Veranlassung von

Herrn Prof. **Dr. Eug. BAMBERGER**

ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für das stete Interesse, das er mir im Verlaufe dieser Arbeit in so reichem Masse entgegengebracht hat.

Auch Herrn **Dr. F. KAUFLER**

sei mein bester Dank ausgesprochen für die liebenswürdige Hilfe, die er mir hat angedeihen lassen.

142506

Digitized by Google

Digitized by Google

To my parents and my friend

F. M. B.

in love and gratitude.

Digitized by Google

Digitized by Google

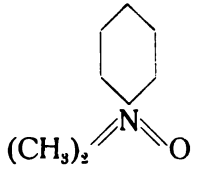
Theoretischer Teil

Digitized by Google

Digitized by Google

Theoretischer Teil

Die Untersuchungen *Bambergers* und seiner Schüler haben eine Reihe sehr interessanter Tatsachen über die Oxydation des Anilins und seiner Substitutionsprodukte zu Tage gefördert. Von besonderem Interesse sind diejenigen Oxydationsprodukte, die aus tertiären Anilinen durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd oder neutraler *Caro'scher* Lösung sich bilden, wie z. B. das von *Bamberger* und *Tschirner*[1]) durch Oxydation von Dimethylanilin mit Wasserstoffsuperoxyd oder mit Sulfomonopersäure erhaltene Oxyd vom Typus:



[1]) *Bamberger* und *Tschirner*. Berl. Ber. 32, 342.

Digitized by Google

Diese Oxydation tertiärer aromatischer Basen wurde von *Bamberger* auch an anderen Beispielen untersucht[1]).

Hierbei wurde festgestellt, dass die Reaktion immer nach der Gleichung:

$$\text{Alph—N=(Alk)}_2 \longrightarrow \text{Alph—N(=O)=(Alk)}_2$$

verläuft; das heisst, der Stickstoff, der zuerst dreiwertig ist, wird in den fünfwertigen Zustand übergeführt.

Diese neuen Verbindungen, die aus Aminen mit der Gruppe:

$$\text{R—N=(CH}_3)_2$$

entstehen, besitzen somit die «Bruttoformel»:

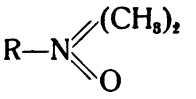
$$\text{R—N(=O)=(CH}_3)_2$$

und werden als tertiäre Aminoxyde bezeichnet. Sie weisen charakteristische Eigenschaften auf: Alle Oxyde bilden glasglänzende, farblose Krystalle, die in Wasser spielend leicht löslich sind und an der Luft zerfliessen. Analysen beweisen, dass denselben in

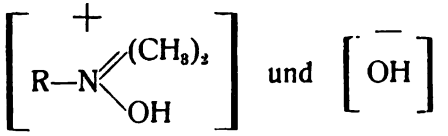
[1]) *Rudolf.* Dissertation Zürich. 1900.
Leyden. „ Bern.

Digitized by Google

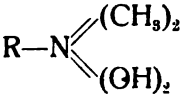
trockenem krystallisiertem Zustande die Formel zukommt:



andrerseits deutet das Verhalten ihrer wässerigen Lösungen darauf hin, dass die Oxyde — allerdings in sehr geringem Betrage — in die Jonen



gespalten sind, neben dem Oxyd, resp. dem undissocierten Hydrat:



die wässerigen Lösungen besitzen darum schwach basische Eigenschaften, indem sie gegenüber Lackmus und andern Indicatoren alkalische Reaktion zeigen.

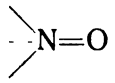
Die Tatsache, dass die Aminoxyde nur schwache Basen sind, geht aus dem Verhalten ihrer Salze mit Mineralsäuren hervor, die in wässeriger Lösung weitgehend hydrolysiert sind und gegen Lackmus stark sauer reagiren.

Digitized by Google

Das in die Oxydmolekel eingetretene Sauerstoffatom kann nur an Stickstoff gebunden sein, denn es ist nur in sehr lockerer Bindung. Schon das schwächste Reduktionsmittel ist im Stande, den Sauerstoff wegzunehmen und die tertiäre Base zurückzubilden. Diese Reduktion gelingt mit Zinn und Salzsäure, mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung, mit Hydroxylamin oder mit Phenylhydrazin.

Auch das einfache Erhitzen der Oxyde über den Schmelzpunkt genügt, um den Sauerstoff abzuspalten.

Trotzdem muss betont werden, dass in den aromatischen tertiären Aminoxyden der Sauerstoff fester haftet als im Hydroperoxyd, und darum darf man wohl ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom annehmen nach:



denn aus neutralen Jodkaliumlösungen scheiden die Aminoxyde erst auf Zusatz von Ferrosulfat Jod ab.

Vergleicht man diese Oxyde mit den analog konstituierten Aminoxyden der aliphatischen Reihe, den von *Bewad*[1]) zuerst dargestellten und von *Dunstan* und *Goulding*[2]), wie auch von *Hantzsch* und

[1]) *Bewad*, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1888 (1) 125. 1889 (1) 43.

[2]) Proc. Lond. Chem. Soc. 1894. [10]. 138. und Trans. 1896. [69]. 831.

Digitized by Google

Hillard[1]) untersuchten Trimethyl- und Triäthylaminoxyden $(CH_3)_3$ N:O. und $(C_2H_5)_3$ N:O, so findet man, dass die Eigenschaften der *Bamberger*'schen aromatischen Aminoxyde mit den Angaben über die fetten Vertreter gut harmonisieren. Die gemeinsamen Reactionen der beiden Klassen von Aminoxyden sind folgende:

I. Sie reduzieren *Fehling*'sche Lösung nicht.
II. Sie scheiden aus Jodkalium kein Jod aus[2]).
III. Durch Kochen mit Alkalien werden sie nicht verändert.

Bei eingehendem Studium der aromatischen Aminoxyde fällt aber vor allem die ausserordentliche Veränderung auf, welche der Eintritt des Sauerstoffatomes in die Molekel bewirkt hat. Während die tertiären Amine immer eine bedeutende Kondensationsfähigkeit besitzen, die in der leichten Bildung vieler Farbstoffe Verwendung findet, fehlt in den Oxyden diese Eigenschaft vollständig; kurz, die Reaktionsfähigkeit, welche die tertiären Amine auszeichnet, und die durch die Beweglichkeit ihrer ortho- oder paraständigen Wasserstoffatome veranlasst wird, ist bei den Oxyden ganz verloren gegangen, und zwar lassen sich alle Reaktionen, die diese Oxyde zeigen, so erklären, dass

[1]) Berl. Ber. (31). 2064.

[2]) Ausnahme: Methylpiperidinoxyd von *Wernick* und *Wolffenstein*, Berl. Ber. (31) 1553.

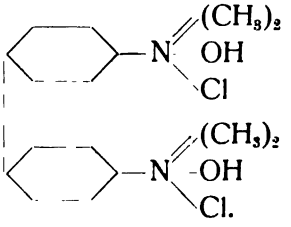
Digitized by Google

das in farblosen, sehr hygroscopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 167° krystallisiert. Im Vacuum von ungefähr 400 mm Druck behält die Substanz zwei Molekel Krystallwasser, die erst in einem Vacuum von 12—15 mm über Phosphorpentoxyd entfernt werden können, was leicht durch die Gewichtsabnahme bestätigt wird. Das Oxyd ist eine ausgesprochene Base und bläut empfindliches Lackmuspapier deutlich; auch stehen seine sonstigen Eigenschaften mit denjenigen von andern aromatischen Aminoxyden in guter Uebereinstimmung. Gegen Reduktionsmittel ist das Oxyd sehr unbeständig, indem Tetramethylbenzidin zurückgebildet wird; selbst durch einfaches Kochen mit Wasser wird das Aminoxyd leicht zersetzt. Daraus ersieht man, dass der Sauerstoff nur locker an den Stickstoff gebunden ist; dennoch ist die Bindung so stark, dass aus neutraler Jodkaliumlösung kein Jod in Freiheit gesetzt wird.

Wie alle andern ähnlichen Oxyde ist auch diese Base befähigt, Salze zu bilden, die man entweder nach Formel I oder II (Seite 14) formulieren kann.

Folgende Salze wurden dargestellt:

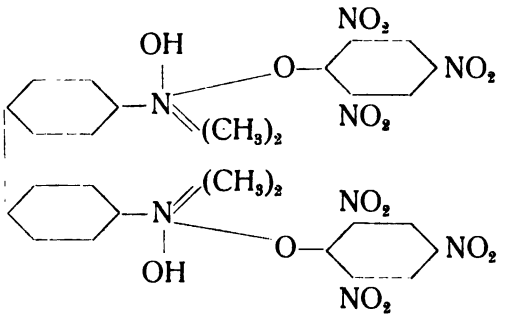
I. **Chlorhydrat des Tetramethylbenzidin-dioxyds.**



Digitized by Google

kann, wie man später (Seite 39) sehen wird, leicht aus einer Lösung des freien Oxyds in absolutem Alkohol durch Einleitung von getrocknetem Chlorwasserstoffgas dargestellt werden. Wie das Oxyd ist es leicht in Wasser löslich; in wässeriger Lösung rötet es blaues Lackmuspapier, und beweist durch dieses Verhalten den schwach basischen Charakter des freien Oxyds.

II. **Pikrat des Tetramethylbenzidin-dioxyds.**



Diese Verbindung, die durch Fällung einer Lösung des Chlorhydrates mit Natriumpikrat erhalten werden kann, ist ziemlich leicht zersetzbar und besitzt keinen constanten Schmelzpunkt, weil augenscheinlich die Geschwindigkeit des Erhitzens einen grossen Einfluss ausübt.

III. Durch Zusammenbringen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Tetramethylbenzidin-dioxyd

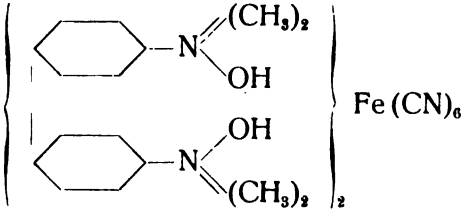
Digitized by Google

mit Platinchlorid entsteht die nachfolgende Verbindung gemäss der Gleichung:

$$\left\{C_6H_4.\ N..(CH_3)_2\ OH\ Cl\right\}_2 + Pt\ Cl_4 = \left\{C_6H_4\ N..(CH_3)_2.\ OH\right\}_2 Pt\ Cl_6$$

Das Salz krystallisiert wahrscheinlich mit zwei Molekeln Wasser; doch konnte der Wassergehalt nicht direkt bestimmt werden, da der Körper sich beim Erwärmen zu leicht zersetzt.

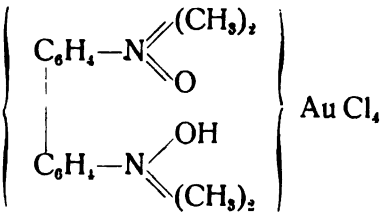
IV. **Auch mit Ferrocyankalium** bildet das Oxyd ein wohlcharakterisiertes Complexsalz, ein unlösliches Ferrocyanid von der Formel:



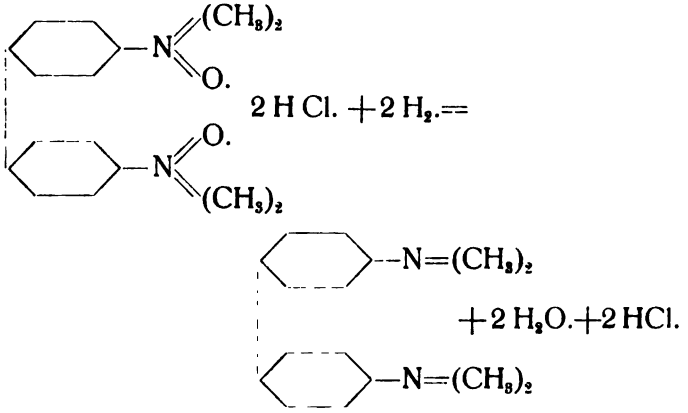
V. **Mit Goldchlorid** bildet das Oxyd einen schönen hellgelben, krystallinischen Körper, der lichtempfindlich ist und beim Erwärmen explodiert. Seine Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit festzustellen; die Analysen[1]) scheinen der folgenden Formel zu entsprechen:

[1]) Wegen der Explosibilität konnten nur Goldbestimmungen ausgeführt werden.

Digitized by Google



VI. **Bei der Reduktion des Chlorhydrats** des Tetramethylbenzidin-dioxyds erhält man fast quantitativ und nach der Gleichung:



Tetramethylbenzidin. Hier aber findet keine intramolekulare Umwandlung statt, wie in dem von *Rudolf* (loc. cit.) untersuchten Falle nachgewiesen worden ist.

VII. **Gegen schweflige Säure** verhält sich das Oxyd genau wie andere Oxyde, indem zunächst hypothetische Additionsprodukte entstehen, die sich intramolekular weiter umwandeln.

Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wässerige Lösung des Oxyd-chlorhydrats scheiden sich

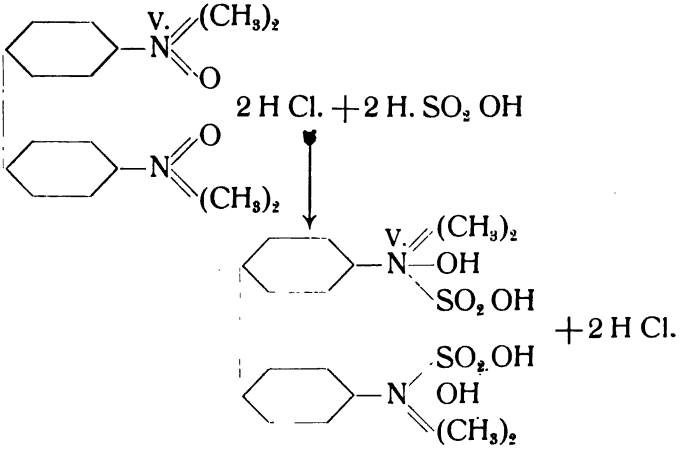
Digitized by Google

zuerst Oeltröpfchen aus: — wahrscheinlich eine Sulfaminsäure[1]), — die sich aber sofort in die mit tiefroter Farbe löslichen Sulfonsäuren umwandeln.

Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf verdünnte wässerige Lösungen bei 0° bilden sich die folgenden Substanzen als Endprodukte der Reaktion:

I. Tetramethylbenzidin;
II. Tetramethylbenzidindisulfonsäure;
III. Tetramethylbenzidinmonosulfonsäure;
IV. Undefinierbares Harz.

Die erste Phase diese Reaktion besteht höchst wahrscheinlich in einer Anlagerung der Elemente der schwefligen Säure

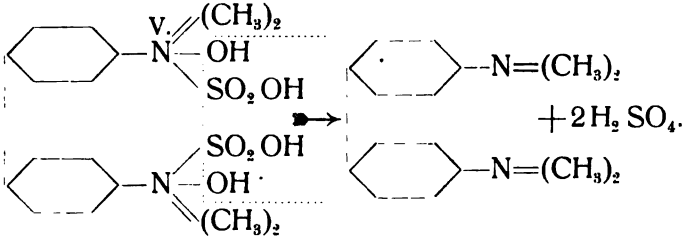


(Unbeständige Sulfaminsäure)

[1]) *Bamberger*, Berl. Ber. [32]. 1882.
Wolffenstein, „ „ [32]. 2507.

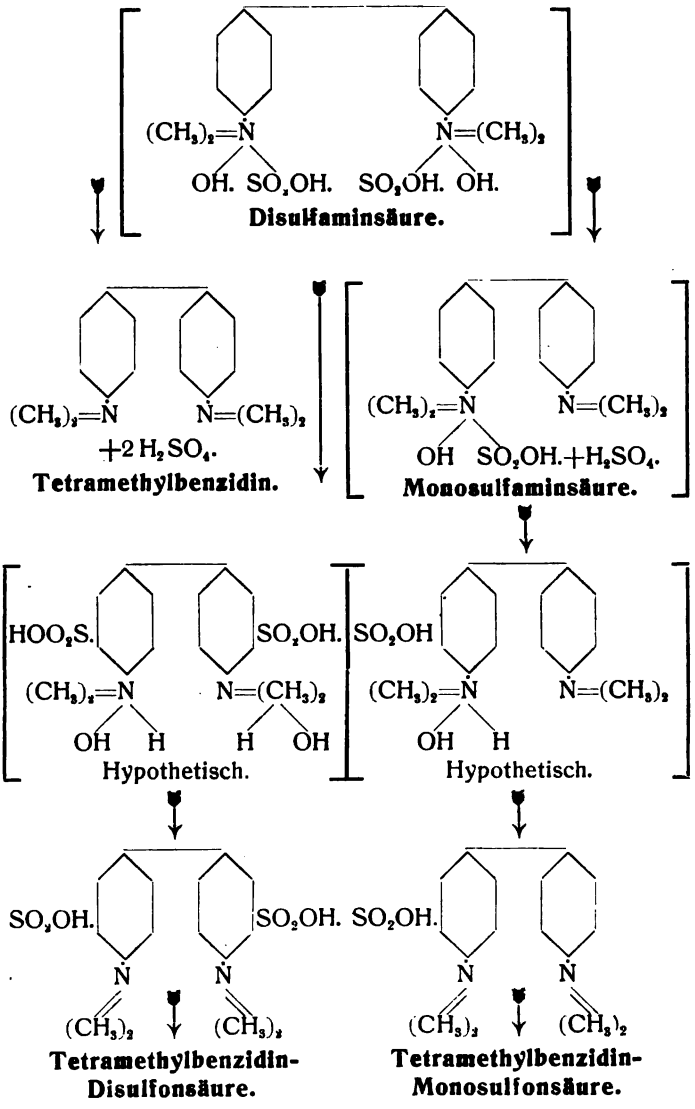
Digitized by Google

Die unbeständige Sulfaminsäure erleidet aber zwei Arten von Zersetzungen: die eine besteht in der Abspaltung von Schwefelsäure, unter Bildung von Tetramethylbenzidin:



und verläuft in geringerem Betrage, während die Hauptmenge eine intramolekulare Umwandlung erleidet, indem die Sulfonsäuregruppe durch Wanderung in den Benzolkern mit einem Wasserstoffatom den Platz vertauscht. Augenscheinlich können diese zwei Zersetzungen auf einmal in derselben Molekel stattfinden, indem von der hypothethischen «Sulfaminsäure» die Hälfte des Schwefels abgespalten wird als Schwefelsäure, und die andere sich unter Bildung einer Sulfonsäure umlagert; daher entsteht eine Monosulfonsäure neben einer Disulfonsäure. Wenn wir annehmen, dass die Sulfonsäuregruppe in die Orthostellung zur Amidogruppe eintritt, — eine Annahme, die hier gerechtfertigt erscheint, weil die Parastellung schon besetzt ist, und weil in keinem der bekannten Fälle eine derartige Umlagerung in der Metastellung im Benzolkern beobachtet worden ist, — so können wir die ganze Reaktion folgendermaassen formulieren:

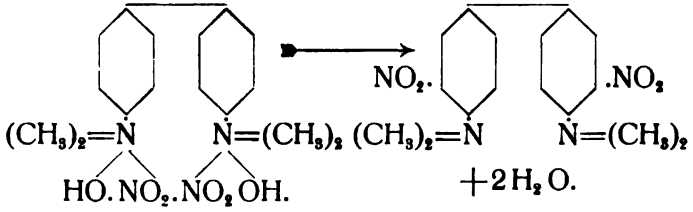
Digitized by Google



Digitized by Google

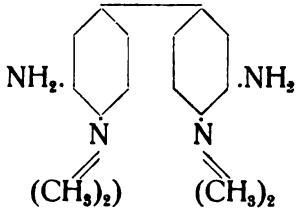
VIII. **Gegen salpetrige Säure** zeigt das Oxyd das gleiche Verhalten wie die andern Aminoxyde, und es entsteht fast quantitativ Dinitrotetramethylbenzidin.

Auch diese Reaktion geht in zwei Phasen vor sich: zuerst werden die Elemente der salpetrigen Säure addiert, zu einem Nitramin, welches sich dann zu einem Nitrokörper isomerisiert.



Hypothetisches Nitramin. Dinitrotetramethylbenzidin.

IX. **Bei der Reduktion dieses Nitrokörpers,** für dessen Formulierung dieselben Gründe geltend gemacht werden können wie bei den Sulfonsäuren, entsteht fast quantitativ das entsprechende Amin:



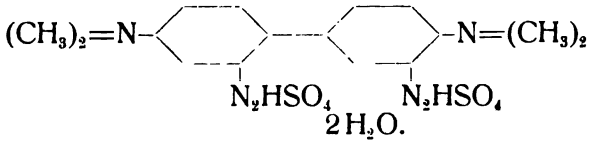
Diaminotetramethylbenzidin

welches gut charakterisiert ist durch die Bildung von unlöslichen Doppelsalzen: — mit Zinn — und Zink-

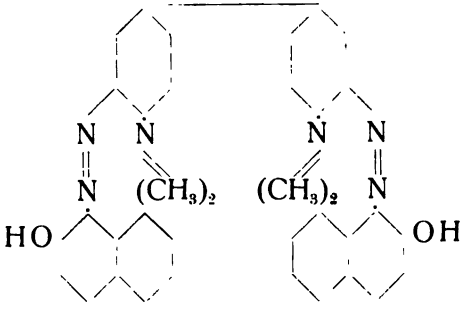
Digitized by Google

chlorid, die während des Reduktionsvorganges mit den entsprechenden Reagentien in salzsaurer Lösung ausfallen, wodurch eine wirksame Reinigung der Base ermöglicht wird. Die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes bestätigte die oben angenommene Formel.

X. Von besonderem Interesse ist das **Verhalten dieses Diaminotetramethylbenzidins gegen salpetrige Säure bei −18°.** Es bildet nämlich einen tiefroten, in glänzenden Nadeln krystallisierenden Diazokörper, dessen Analysen und Eigenschaften mit der Formel:



übereinstimmen. Aus dem Diazokörper ist ein tiefrotes Kuppelungsprodukt mit β—Naphtol dargestellt worden, welches in Analyse und Eigenschaften mit der Formel:



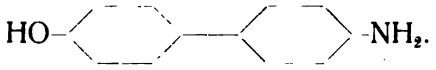
im Einklang steht.

Digitized by Google

Das Diazosalz ist äusserts leicht zersetzlich; schon durch einfaches Erwärmen bis 40° in einem Luftbad beginnt es sich in merklicher Weise zu zersetzen.

Ueber die Farbe der Diazoverbindungen und ihren Krystallwassergehalt sei auf Grund einer gütigen Privatmitteilung des Herrn Professor *Bamberger* bemerkt, dass Beispiele von farbigen und krystallwasserhaltigen Diazoverbindungen schon bekannt sind.

Professor *Bamberger* hat vor 3 oder 4 Jahren in einer noch nicht publizierten Arbeit aus p. p' Oxyaminobiphenyl:



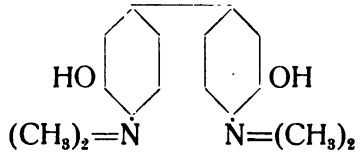
durch Diazotieren in salzsaurer Lösung, einen Körper von der Formel:

erhalten. Diese Verbindung ist auf ganz analoge Weise dargestellt, wie die in dieser Arbeit beschriebene und besitzt nach wörtlicher Aussage des Herrn Prof. *Bamberger* die folgenden Eigenschaften: « Durch die rubinrote Farbe und den blauen Flächenschimmer ähnelt das Salz den Krystallen des Chromtrioxyds; ferner bildet der Krystallwassergehalt eine Tatsache, die meines Wissens bei einem Diazoniumsalz selten beobachtet worden ist. Soweit mir be-

Digitized by Google

kannt, sind bisher bloss zwei krystallwasserhaltige Diazoniumsalze beschrieben [1]), und alle Analysen stimmen genau auf die wasserhaltige Formel ». Ueber die Konstitution dieser gefärbten Diazoniumsalze kann nicht viel Sicheres gesagt werden, weil die bis jetzt bekannten Tatsachen dazu noch nicht hinreichen. Alle Versuche, aus dieser Diazoverbindung das entsprechende Phenol zu erhalten, waren resultatlos.

XI. Bei der **Zersetzung von Tetramethylbenzidindioxydchlorhydrat mit Essigsäureanhydrid und couc. Schwefelsäure kann,** — ganz ähnlich der Bildung von Ortho- und Para-dimethylamidophenol aus Dimethylanilinoxyd — die Entstehung amidophenolartiger Körper erwartet werden. In der Tat wurde erhalten:



Dioxytetramethylbenzidin.

Es liesse sich auch denken, dass — entsprechend der Entstehung von p. Dimethylamidophenol aus Dimethylanilinoxyd – die Sauerstoffatome aus der Ammoniumgruppe in die Parastellung wandern würden; da diese aber schon besetzt ist, so gehen sie in die einzig noch denkbare O-Stellung. In keinem Falle

[1]) *Hantzsch*, Berl. Ber. [33]. 2182.

Digitized by Google

ist eine Wanderung in die Metastellung beobachtet worden. Man konnte auch erwarten, dass neben dem Dioxyprodukt noch ein Monoxyderivat entstehen würde. Dies ist auch höchst wahrscheinlich der Fall; aber es ist leider nicht gelungen, den Körper in reinem Zustande darzustellen; es war nur möglich, durch eine Farbenreaktion einen Wahrscheinlichkeitsbeweis zu erbringen.

Digitized by Google

Digitized by Google

Experimenteller Teil

Digitized by Google

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

I. Ueber Tetramethylbenzidin-dioxyd.

Tetramethylbenzidin wird durch eine möglichst neutrale Sulfomonopersäure-Lösung in der Kälte zu Tetramethylbenzidin-dioxyd oxydiert. Als beste Arbeitsbedingungen haben sich aus einer Reihe von Versuchen folgende ergeben:

Oxydation mit Sulfomonopersäure.

Die zur Oyxdation verwandte, genau neutrale, Sulfomonopersäure wurde auf folgende Weise dargestellt:

In 330 g konzentrierte reine Schwefelsäure, die sich in einer Schale befindet, welche in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz steht, wurden innert 20 Minuten portionenweise, unter Rühren mit einem Porzellanpistill, 300 g feingepulvertes Kaliumpersulfat eingetragen. Die entstandene Paste wurde nach zweistündigem Stehen im Eisschrank auf einmal mit 750 g Eis (fein zerhacktem) vermischt und hierauf die ent-

Digitized by Google

stehende Lösung unter Kühlung mit einer Kältemischung tropfenweise, und unter tüchtigem Rühren, mit 700 ccm einer conc. (1 : 1) Pottaschelösung versetzt. Die klare Flüssigkeit wurde vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat abgesaugt und die noch schwach sauer reagierende Lösung mit einer etwas verdünnteren Pottaschelösung genau neutralisiert und die Flüssigkeit zur Oxydation verwendet. Der in derselben enthaltene aktive Sauerstoff wurde nach *Le Blanc* und *Eckhardt*[1]) bestimmt:

1 ccm enthält 0.00779 g davon.

Die Oxydation wurde so ausgeführt, dass in 650 ccm (4.16 g Sauerstoff) der oben erwähnten, auf 0° gekühlten Sulfomonopersäurelösung, 15 g fein gepulvertes Tetramethylbenzidin eingetragen und die Oxydationsmischung kräftig in Eiswasser geschüttelt wurde. (Temperatur nie höher als + 10°, meistens bei + 2°).

Zuerst färbt sich die Flüssigkeit langsam grün, wird immer dunkler, und allmählig löst sich der feste Körper auf. Die Reaktion geht so rasch vor sich, dass in ca. 10 Minuten alles in Lösung geht. Nach vielleicht einer Stunde wird die Farbe ganz rot, und es fällt ein weisser Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert.

Niederschlag N_1

Filtrat M.

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie, 1899, 536.

Digitized by Google

Niederschlag N_1 besteht aus fast reinem Kaliumsulfat.

Filtrat M. erschöpfend ausgeäthert gibt

Aether A_1

Mutterlauge M_1

Aether A_1. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Aethers ein fester Körper 0.13 g, der folgende Eigenschaften zeigt:

I. Geruch nach Chinon;

II. augenscheinlich flüchtig mit Aetherdampf;

III. mit Phenol und einem Tropfen Natronlauge entsteht eine rotbraune Färbung, die mit gelber Farbe in Aether geht.

Mutterlauge M_1. Wurde vorsichtig in der Kälte mit Natronlauge (2 N) alkalisiert und blieb bei geringer Sauerstoffentwicklung vollständig klar. Um etwa noch vorhandene unveränderte Base zu entfernen, wurde die alkalische Lösung ausgeäthert. Der Aether nahm nur noch 0.05 g auf und wurde nicht weiter untersucht.[1])

Die ausgeätherte, rotgefärbte, alkalische Flüssigkeit wurde zur Abscheidung des entstandenen Oxydationsproduktes in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad eingeengt, bis Oelabscheidung stattfand.

[1]) Die Extraktion mit Aether kann unterbleiben, da so wenig (nur 0.05 g) in Lösung geht.

Digitized by Google

Auf Zusatz von geglühtem Natriumsulfat fand völlige Abscheidung in Form einer rotbraunen Oelschicht statt, die sich auf der Oberfläche ansammelte. Von dem Schaleninhalt, der sich aus einem am Boden sitzenden Niederschlag von Natriumsulfat, einer schwach rotgefärbten, gesättigten Lösung von Natriumsulfat, und aus einer rotbraun gefärbten Oelschicht zusammensetzte, wurden die noch warmen flüssigen Anteile in einen Scheidetrichter gegossen und stehen gelassen, bis sich sämtliche Oeltropfen als zusammenhängende Schicht über der gesättigten Salzlösung angesammelt hatten; dann wurde letztere vollständig abgelassen und das Oel mit heissem Alkohol in eine Krystallisierschale gespült.

Nach Eindampfen bei 56° erstarrt der Schaleninhalt im Vacuum-Exsiccator zu einer gelben krystallinischen Masse. Um die noch beigemengten anorganischen Bestandteile zu entfernen, wurde das Oxydationsprodukt in heissem Alkohol gelöst und filtriert. Das Filtrat im Vacuumexsiccator verdunstet, erstarrt wieder zu einer festen Masse. SP. = 158°; Gew. = 15.45 g, 88.8 % der Theorie.

Zur Reinigung wurde das Oxyd in absolutem Alkohol gelöst und soviel wasserfreier Aether dazugegeben, bis eine milchige Trübung entstand. Nach vielleicht einer halben Stunde hatten sich rote Flocken ausgeschieden, die sofort abgesaugt wurden. Dann wurde zum Filtrat noch mehr Aether zugegeben und

Digitized by Google

nach langem Stehen in einem Exsiccator kam das Oxyd als eine sehr schöne krystallinische Masse heraus.

Das reine Oxyd schmilzt bei 165° unter Schwarzfärbung und Aufschäumen.[1]) Es ist ein fast weisser, krystallinischer Körper von sehr hygroscopischer Natur.

Lässt man, unter Zugabe von Petroläther zu der alkoholischen Lösung das Oxyd langsam krystallisieren, so erhält man nach längerem Stehen schöne lange Nadeln.

Analysen.

Die Substanz, die sehr hygroscopisch ist, wurde bis zu scharfer Gewichtsconstanz im Maschinen-Vacuum bei ungefähr 400 mm Druck über Schwefelsäure getrocknet. Sie giebt die folgenden Analysenzahlen:

I. Subst. 0.1213 g. giebt 10.8 ccm N. (25° 725 mm).
II. » 0.1492 g. » 13.0 ccm N. (23.5° 729 mm).
III. » 0.1481 g. » 0.3400 g. CO_2, 0.1029 g. H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_2N_2 . 2H_2O$.

$C = 62.33\,\%$; $H = 7.79\,\%$; $N = 9.09\,\%$

Gefunden: I. $N = 9.43\,\%$
II. $N = 9.43\,\%$
III. $C = 62.61\,\%$; $H = 7.72\,\%$

[1]) Sämtliche Temperaturangaben sind an einem von der deutschen Reichsanstalt geprüften, abgekürzten *Zinke'schen* Thermometer abgelesen worden.

Digitized by Google

Von dieser Substanz wurden 0.4706 g. während 3 Monaten in einem Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd, bei einem Druck von ungefähr 12—15 mm stehen gelassen, wobei sie 0.0533 g. an Gewicht verliert, was einem Verlust von 2 Molekülen Wasser entspricht.

$C_{16}H_{20}O_2N_2$. $2H_2O$. Berechnet für $2H_2O = 11.68\,\%$.
Gefunden $2H_2O = 11.33\,\%$.

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Oxyds liegt bei 167.5°, (Bad 151°) [unter Zersetzung und Aufschäumen].

Eigenschaften.

Das langsam auskrystallisierte Oxyd bildet lange farblose Nadeln, die äusserst zerfliesslich sind. Es ist in Wasser spielend löslich und hat fast keinen Geschmack. Das Tetramethylbenzidindioxyd besitzt basische Eigenschaften. Seine Basizität ist aber sehr gering; nur eine concentrierte wässerige Lösung färbt empfindliches Lackmuspapier deutlich blau; Congo- und Curcuma-Papier bleiben hingegen unverändert; Phenolphtalein giebt keinen Farbenumschlag, während eine durch wenig Essigsäure eben rotgefärbte Methylorangelösung sofort in Gelb umschlägt. Gegen Säuren und Alkalien ist das Oxyd ziemlich beständig; wenigstens kann man es mit diesen Agentien kurze Zeit kochen, ohne dass es sichtbare Zersetzung erleidet.

Digitized by Google

Gegen reduzierende Agentien hingegen ist das Oxyd sehr unbeständig, wie in einem andern Teil dieser Arbeit ausgeführt ist; es sei auch an dieser Stelle kurz erwähnt, dass das Oxyd durch schweflige Säure, Ammonsulfid, Hydroxylamin u. s. w. leicht reduziert wird.

Es zeigt auch, wie das analoge Dimethylanilinoxyd, nur sehr schwaches Reduktionsvermögen. *Fehling'*sche Lösung wird selbst durch Kochen nicht verändert; ebenso tritt beim Kochen mit ammoniakalischer Lösung von Silbernitrat nur eine fast unmerkliche Reduktion ein.

Reaktionen.

I. Bei trockenem Erhitzen entwickeln sich massenhaft Formaldehyddämpfe.

II. In Aether und Petroläther ist das Oxyd fast unlöslich, dagegen leicht in Alkohol und Wasser, schwer in Chloroform.

Vergleich des Tetramethylbenzidins mit dem Oxyd.

Der nachfolgende Vergleich der Reaktionsfähigkeit des Tetramethylbenzidins und des Oxyds wurde unternommen, um zu zeigen, wie weit der Eintritt des Sauerstoffatoms den Charakter des Tetramethylbenzidins verändert hat, und um einen Vergleich

Digitized by Google

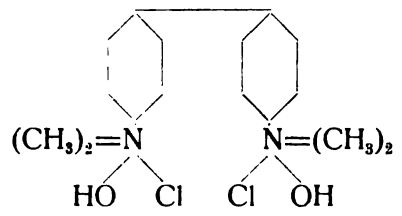
zwischen der Beständigkeit dieses Oxyds und derjenigen des Dimethylanilinoxyds zu ziehen.

Tetramethylbenzidin.	**Das Oxyd.**
I. Eine salzsaure Lösung mit p. Amidophenol u. Eisenchlorid versetzt, giebt sofort eine braunrote Färbung.	I. Das Oxyd bei denselben Bedingungen wird nur gelb; bei längerem Stehen schlägt die Farbe in Braunrot um.
II. Eine salzsaure Lösung mit p. Amidophenol u. Kaliumbichromat liefert sofort eine tiefrote Farbe, die beim Kochen ins Rotviolette umschlägt.	II. Die Lösung des Oxyds färbt sich braunrot und nimmt erst nach u. nach eine tiefrote Färbung an.
III. Eine salzsaure Lösung mit p. Phenylendiamin versetzt, wird auf Zusatz von Kaliumbichromat tiefrot und beim Stehen violett.	III. In gleicher Weise behandelt, färbt sich die Lösung des Oxyds zuerst braun u. fast augenblicklich tiefrot u. wird dann beim Stehen violett.

Mit Dimethylanilinoxyd hingegen finden gar keine dieser Kondensationen und Farbänderungen statt, wodurch bewiesen wird, dass das Dimethylanilinoxyd viel beständiger ist als das Oxyd des Tetramethylbenzidins, eine Tatsache, die sich auch folgendermassen bestätigt. Wenn man das freie Tetramethylbenzidindioxyd in einem Exsiccator während mehreren Tagen in einem kleinen Röhrchen stehen lässt, färben sich die Ränder des Röhrchens grün; dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man Tetramethylbenzidin selbst an der Luft stehen lässt.

Digitized by Google

Das Chlorhydrat des Tetramethylbenzidin-dioxyds.



Zu einer Lösung des freien Oxyds in absolutem Alkohol wurde bei 0° eine Lösung von Salzsäure (bekannte Menge) in absolutem Alkohol zugegeben. In diese Mischung wurde Salzsäuregas eine kurze Zeit eingeleitet und dann sofort etwas mehr absoluter Alkohol zugesetzt, die ganze Lösung tüchtig gerührt und die Wände des Becherglases oder Kolbens gut gekratzt. Es scheiden sich langsam schöne, beinahe weisse Krystalle aus, die nach zweistündigem Stehen an einem trockenen Ort abfiltriert wurden.

Das Filtrat wird zunächst mit wasserfreiem Aether versetzt und der entstehende weisse Niederschlag abfiltriert.

Aus 58 g. Tetramethylbenzidin wurden erhalten 65 g. des Oxydchlorhydrats.

Reinigungsmethode.

20 g. wurden aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert und die Mutterlauge durch Ausfällen mit wasserfreiem Aether weiter ausgebeutet.

Digitized by Google

Schema.

A_0. 20g aus gewöhnlichem Alkohol. S.P. = 178°.

Mutterlauge P_1.
giebt Gew. 6.74 g. SP. = 175° (Bad 150°).

A_I. Gew. 10.86 g. SP. = 178° (Bad 150°).

Mutterlauge P_2.
giebt Gew. 3.90 g. SP. = 176.5° (Bad 150°).

A_{II}. Gew. 5.00 g. SP. = 179° (Bad 152°).

Mutterlauge P_3.
giebt Gew. 2.09 g. SP. = 177° (Bad 152°).

A_{III}. Gew. 2.4 g. SP. = 182° (Bad 150°).

Mutterlauge P_4.
giebt Gew. 1.00 g. SP. = 177° (Bad 152°).

A_{IV}. Gew. 1.26 g. SP. = 183.5° (Bad 151°).

Mutterlauge P_5.
giebt Gew. 0.38 g. SP. = 180.5° (Bad 154°).

A_V. Gew. 0.66 g. SP. = 184° (Bad 152°).

Schmelzpunktkonstanz.

Digitized by Google

Der Schmelzpunkt.

Der Körper bräunt sich bei 178° und schmilzt konstant bei 184° (Bad 152°), unter Zersetzung und Aufschäumen.

Analysen.

I. Subst. = 0.1743 g. giebt 0.1445 g. AgCl.
II. » = 0.1295 g. » 0.1081 g. AgCl.
III. » = 0.1470 g. » N = 10.65 ccm (17.5° 731 mm).
IV. » = 0.1316 g. » N = 9.92 ccm (18.5° 729 mm).

Berechnet für $C_{16}H_{22}O_2N_2Cl_2$

Cl = 20.57 %. N = 8.11 %.

Gefunden: I. Cl = 20.50 %.
II. Cl = 20.64 %.
III. N = 8.05 %.
IV. N = 8.31 %.

Eigenschaften.

I. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz bildet beinahe weisse, diamantglänzende Tafeln, die nicht hygroscopisch sind, und die sich nach kurzem Stehen an der Luft mit einem schwarzgrünen Ueberzug bekleiden.

II. In Wasser löst sich das Chlorhydrat sehr leicht, ebenso in heissem Alkohol; jedoch färben sich diese Lösungen beim Kochen nach kurzer Zeit.[1]) In Aether ist der Körper gar nicht löslich.

[1]) Siehe Zersetzung durch Kochen mit Wasser (Seite 44).

Digitized by Google

III. Die wässerige Lösung reagiert sauer gegen Lackmus und giebt:

a) mit Platinchlorid einen gelblichweissen Niederschlag;

b) mit Goldchlorid einen schön gelben Niederschlag, der bald krystallinisch wird;

c) mit Ferrocyankalium in saurer Lösung einen weissen Niederschlag;

d) mit Sublimatlösung einen weissgrünen Niederschlag.

Reduktion von Tetramethylbenzidindioxyd.

α) Mit Zink und Salzsäure.

5 g. des Oxydchlorhydrates wurden in 30 ccm Wasser gelöst, mit 10 Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Zinkstaub gekocht. Dabei färbt sich die Lösung der Reihe nach gelb, grün, grünblau, blau, um sich zuletzt ganz zu entfärben. Sie wird hierauf mit Natronlauge alkalisiert und mit siedendem Benzol ausgeschüttelt. Das mit Calciumchlorid getrocknete Benzol lässt beim Abdestillieren eine graue bis schwarze Masse zurück, die, aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bei 178° schmilzt.

Digitized by Google

Nach dreimaliger Krystallisation aus Alkohol schmilzt der Körper bei 191.5°, genau wie ein Vergleichspräparat von Tetramethylbenzidin. Gewicht 1.68 g. (roh). Eine Mischung dieses Körpers mit Tetramethylbenzidin in demselben Bad erhitzt, schmilzt gleich hoch.

Vergleich mit Tetramethylbenzidin als Typ.

I Eine Probe in Wasser und Salzsäure gelöst giebt mit Eisenchlorid: orangerote Färbung genau wie der Typ.

II. Eine Probe in Eisessig gelöst wird mit Bleisuperoxyd: intensiv grün, genau wie der Typ.

III. Eine Probe in Wasser und Salzsäure gelöst, wird mit Natriumnitrit orangefarbig; auf Zusatz von Natronlauge scheiden sich grüne Flocken ab, welche schnell gelbbraun werden.

IV. Eine Probe in Aceton gelöst, giebt mit Eisenchloridlösung intensiv grüne Färbung.

β) Mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung.

In eine mit Natronlauge alkalisierte Lösung von 2 g. Tetramethylbenzidindioxydchlorhydrat in 10 ccm Wasser wurde unter gelindem Erwärmen Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die hierbei

Digitized by Google

ausgeschiedenen Flocken wurden abgesaugt (Gewicht 1.3 g.).

Um den Rückstand von Schwefel zu befreien, wurde er mit verdünnter Salzsäure übergossen, kurze Zeit gekocht und dann vom Schwefel abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde die Base mit Natronlauge wieder ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Durch Behandeln mit Tierkohle in Ligroinlösung und Krystallisieren aus Alkohol wurde reines Tetramethylbenzidin erhalten.

Resultat.

Durch Reduktion in saurer und auch in alkalischer Lösung wird das Oxyd sehr leicht reduziert und in fast quantitativer Menge das Tetramethylbenzidin zurückgebildet.

Zersetzung des Chlorhydrats durch Erhitzen mit Wasser.

Bei viertägigem Kochen einer Lösung von 4 g. Chlorhydrat in 20 ccm Wasser am Rückflusskühler färbt sich die Lösung zuerst dunkelbraunrot, und nach weiteren $^3/_4$ Stunden scheiden sich schwarzbraune Flocken aus, welche nach dem Erkalten der Lösung abgesaugt und auf Thon getrocknet wurden. R_1 Gewicht = 0.55 g.

Aus dem Filtrat fallen durch Alkalisieren mit Natronlauge schwarzbraune Flocken aus, welche ab-

Digitized by Google

filtriert und getrocknet bei 140—160° schmelzen. (Gewicht = 1.95 g. R_2).

Im Filtrat war bei verschiedenen kleinen Proben gar kein unverändertes Chlorhydrat nachzuweisen, und es darf somit als bewiesen gelten, dass das Tetramethylbenzidindioxyd-chlorhydrat sich vollständig umgewandelt hatte.

Untersuchung der beiden festen Produkte.

R_1 mit heissem Ligroin extrahiert löst sich nur wenig; in der Lösung kann man nach dem Vertreiben des Ligroin Tetramethylbenzidin sicher nachweisen; jedoch blieben alle Versuche, aus dem in Ligroin unlöslichen Bestandteil einen krystallinischen Körper zu isolieren, erfolglos.

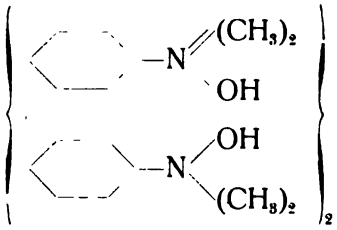
R_2. Wird auch mit heissem Ligroin extrahiert und die erhaltene Lösung mit Tierkohle entfärbt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt der Körper konstant bei 191.5°, und stimmt in allen seinen Eigenschaften und Reaktionen mit Tetramethylbenzidin überein.

Resultat.

Nach 4-tägigem Kochen mit Wasser resultiert eine vollständige Zersetzung des Chlorhydrates, unter Bildung von Tetramethylbenzidin und einer undefinierbaren schwarzen Masse.

Digitized by Google

Ferrocyanid des Tetramethylbenzidindioxyds.



0.5 g. Tetramethylbenzidindioxydchlorhydrat werden in 15 ccm Wasser gelöst, schwach mit Salzsäure angesäuert, und zu der klaren Lösung 3 g. Ferrocyankalium in 15 ccm Wasser hinzugesetzt. Das Ferrocyanid fällt sofort als ein reinweisser Niederschlag aus, der unverzüglich abgesaugt und gut mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen wird.

Das Ferrocyanid ist in heissem Wasser und auch in den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln ganz unlöslich; die wässerige Lösung färbt sich beim Kochen grün. Die Substanz wurde als ein amorphes Pulver erhalten, das etwas hygroskopisch war.

Analysen.

Die Substanz im Vacuum bis zur scharfen Gewichtskonstanz getrocknet, gab die folgenden Analysenzahlen:

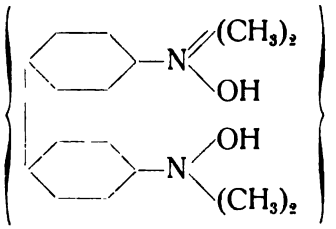
Durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Digitized by Google

I. Subst. = 0.2488 g. giebt 0.0260 g. Fe_2O_3
II. » = 0.1220 g. » 0.0126 g. Fe_2O_3.

Berechnet für $C_{38}H_{44}O_4N_{10}Fe$.
Fe = 7.36 %
Gefunden: I. Fe = 7.23 %
II. Fe = 7.22 %.

Tetramethybenzidindioxyd-chloroplatinat.



$PtCl_6 . 2H_2O$.

Zu einer Lösung von 0.3 g. Chlorhydrat in 6 ccm Wasser werden 0.5 g. Platinchlorid in 5 ccm Wasser hinzugefügt, wobei sich das Salz in gelblichweissen Flocken ausscheidet, die abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen wurden. Gew. 0.41 g.

Die Flocken sind in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und die Lösung scheidet beim Stehen prachtvolle gelbe Krystalle aus; wenn man die wässerige Lösung zu stark kocht, so wird die Farbe dunkler und die Substanz ist augenscheinlich zersetzt. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist das Platinsalz gar nicht löslich. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

Digitized by Google

Analysen.

α) Die direkt erhaltenen Flocken liefern beim Glühen

I. Subst. 0.1045 g. giebt 0.0285 g. Pt.
II. » 0.0807 g. » 0.0221 g. Pt.

β) Das Salz einmal aus Wasser umkrystallisiert.

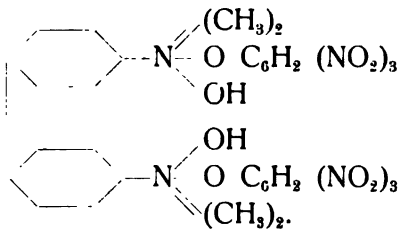
III. Subst. 0.0983 g. giebt 0.0269 g. Pt.

Berechnet für $C_{16}H_{22}O_2N_2Pt\ Cl_6 . 2\ H_2O$.

Pt = 27.36 %

Gefunden I. Pt = 27.27 %
II. Pt = 27.37 %
III. Pt = 27.36 %

Pikrat des Tetramethylbenzidindioxyds.



2 g. Chlorhydrat (1 Mol) wurden in 30 ccm Wasser gelöst und mit einer heissen Lösung von 4.4 g. Natriumpikrat in 80 ccm Wasser versetzt. Schon beim Zusatz des ersten Tropfens fallen gelbe Flocken aus. Nach ½ stündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt und mit nicht zu viel kaltem Wasser ausgewaschen. (Gewicht = 3.93 g.)

Digitized by Google

Zur Reinigung wird das Pikrat aus einer Mischung von Alkohol und Wasser umkrystallisiert, und mit einer Probe des nicht umkrystallisierten in demselben Bad verglichen, schmelzen beide konstant 138° (Bad 128°). Der Schmelzpunkt ist offenbar sehr abhängig von den Heizbedingungen und befindet sich zwischen 136° und 141°, unter Aufschäumen: bei ganz bestimmten Versuchsbedingungen erhält man vergleichbare Resultate.

Das Pikrat wird aus Alkohol und Wasser in gelblichgrünen Krystallen erhalten; werden die Lösungen zu lange gekocht, so tritt Grünfärbung und Zersetzung ein.

Löslichkeiten.

	Kalt.	Warm.
Wasser:	gar nicht löslich.	sehr schwer löslich.
Chloroform:	sehr schwer löslich.	
Benzol:	sehr schwer löslich.	
Alkohol:	schwer löslich.	etwas leichter löslich.

Analysen.

Die im Vacuum getrocknete Substanz ergiebt die folgenden Analysenzahlen:

I. Subst. = 0.1296 g. giebt 18.8 ccm N (725 mm 23.5°)
II. » = 0.1417 g. » 20.4 ccm N (724 mm 23°)

Berechnet für $C_{28}H_{26}O_{16}N_8$. N = 15.34 %.
Gefunden: I. N = 15.48 %.
II. N = 15.39 %.

Digitized by Google

Goldchloriddoppelsalz des Tetramethylbenzidindioxydchlorhydrats.

Aus einer Lösung von 0.25 g. Chlorhydrat in 10 ccm Wasser scheiden sich beim Vermischen mit einer 2 % Goldchloridlösung (etwa 12.5 ccm) voluminöse Flocken aus, die bald krystallinisch werden.

Die krystallinische Masse wird abgesaugt, zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen. (Gewicht 0.4 g.)

Das Goldsalz ist in Alkohol und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; in heissem Wasser ist es unter Zersetzung löslich. Es hat keinen Schmelzpunkt; erhitzt man im Schmelzpunktröhrchen, so schwärzt es sich schon bei 95° und verpufft plötzlich bei 104°. Es bildet einen hellgelben krystallinischen Körper, der im Licht schnell dunkelbraun wird.

Analysen.

Zur Analyse wird die getrocknete Substanz mit Ammonsulfid oder conc. Salpetersäure auf dem Wasserbad eingedampft, geglüht und gewogen.

Mit Ammonsulfid:

I. Subst. = 0.1449 g. ergab 0.0472 g. Au.

Mit Salpetersäure:

II. Subst. = 0.1029 g. ergab 0.0333 g. Au.

Gefunden: I. Au = 32.5 %.

II. Au = 32.3 %.

Berechnet für $C_{16}H_{21}O_2N_2AuCl_4$ Au = 32.17 %.

Digitized by Google

Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethylbenzidindioxyd.

Zu einer Lösung von 5 g. (1 Mol) Tetramethylbenzidindioxyd-chlorhydrat in 30 ccm Wasser und wenig Salzsäure wurde bei 0° unter Eiskühlung eine solche von 2.45 g. (2 Mol) Natriumnitrit in 6 ccm Wasser tropfenweise zugegeben. Dabei färbt sich die Lösung rot und gleichzeitig scheidet sich ein roter, flockiger Niederschlag aus. Wird noch mehr (etwa 1 Mol) Natriumnitritlösung zugegeben, so wird die Ausscheidung vollkommener. Der Niederschlag ballt sich leicht zu einer roten Masse zusammen, die ganz krystallinisch hart und spröde wird. Der Niederschlag wird abfiltriert und gut mit Eiswasser gewaschen: nachdem er zerkleinert und auf Thon getrocknet war, wog er 4.61 g., entsprechend 88 % der Theorie, und schmolz bei 183—184°.

Zur Reinigung wird die Substanz zuerst aus Eisessig umkrystallisiert, wobei man prachtvolle glasglänzende, lange, rote Nadeln bekommt. Löst man jetzt in heissem Aceton und fällt fraktionsweise mit Wasser aus, so erhält man, wie aus dem Schema (pag. 52) ersichtlich, einen Körper, der, aus Aceton und Eisessig krystallisiert, konstant schmilzt und als reines Produkt in roten, glasglänzenden, bis 1 cm langen Nadeln vom Schmelzpunkt 195–196° (Bad 180°) gewonnen wird.

Digitized by Google.

Reinigungs-Schema.

4.6 g
aus Eisessig
SP.=181.5.°

3.4 g SP. 188°

In heissem Aceton gelöst und wie beschrieben behandelt. »→

K_I.	K_{II}.	K_{III}.	K_{IV}.	K_V.	Mutterlauge, Eingedampft
SP=192°	SP=191.5	SP=191.5°	SP=187°	SP=187°	gibt Körper SP=175° (etwas Oel dabei).
1.65 g	1.2 g		0.32 g	0.08 g	

Vereinigt
aus Eisessig umkrystallisiert. → Mutterlauge gibt Körper SP=187.5°.

2.3 g
SP=191.5°
Aus Aceton → Mutterlauge gibt Körper SP=192°

2.1 g
SP=192° konstant

(Obige Temperaturangaben sind nicht mit dem *Zincke*-Thermometer bestimmt worden).

Digitized by Google

Der reine Körper aus Eisessig umkrystallisiert, sintert schon bei 194° und schmilzt konstant bei 195—196° (Bad 180°) unter Aufschäumen.

Analysen.

I. Subst. 0.1030 g gibt 16.5 ccm N (22.5° 724 mm)
II. Subst. 0.0970 g « 15.6 ccm N (23° 724 mm)
III. Subst. 0.1489 g « 0.3205 g CO_2, 0.0740 g OH_2
IV. Subst. 0.1563 g « 0.3378 g CO_2, 0.0828 g OH_2
V. Subst. 0.1656 g « 0.3523 g CO_2, 0.0830 g OH_2

Berechnet für C_{16} H_{18} O_4 N_4.

C = 58.18%; H = 5.45%; N = 16.94%

Gefunden: I. N = 17.18%
II. N = 17.10%
III. C = 58.6%; H = 5.5%
IV. C = 58.8%; H = 5.8%
V. C = 58.02%; H = 5.56%.

Eigenschaften.

Das Dinitrotetramethylbenzidin[1]) bildet prachtvoll rote, diamantglänzende Nadeln, die nicht hygroscopisch sind. Sie sind leicht löslich in Chloroform, Pyridin und Benzol und fast unlöslich in Petroläther. Mit Wasserdampf ist der Körper nicht flüchtig; die Basizität ist sehr gering, indem erst conc. Salzsäure eine Lösung und Entfärbung bewirkt.

[1]) Wahrscheinlich identisch mit dem Produkt von *Michler* und *Pattinson*, Berl. Ber. (17). 118. (1884).

Digitized by Google

mit Tierkohle erhält man ein beinahe weisses Pulver, das in grossen Blättchen aus Alkohol krystallisiert, die konstant bei 170.5° (Bad 155°) schmelzen.

Eigenschaften.

Das Diaminotetramethylbenzidin[1]) krystallisiert in fast farblosen, etwas bräunlichen, seideglänzenden Blättchen, die sich in Säure glatt und farblos lösen und auf Zusatz von Natronlauge wieder ausfallen.

Löslichkeiten.

	Kalt.	Warm.
Alkohol:	zieml. schwer löslich;	leicht löslich.
Pyridin:	sehr leicht löslich.	
Chloroform:	» »	»
Benzol:	zieml. leicht löslich;	sehr leicht löslich.
Aether:	schwer löslich.	
Ligroin:	schwer löslich;	leicht löslich.

Reaktionen.

I. Eine alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid eine gelbe Fällung.

II. Eine salzsaure Lösung, diazotiert, färbt sich tiefrot und giebt:

α) Mit α Naphtol in alkalischer Lösung einen intensiv braunen Farbstoff;

[1]) Vergl. Diaminotetramethylbenzidin. S P 168°. Berl. Ber. (17). 118.

Digitized by Google

β) Mit Phenol in alkalischer Lösung gleichfalls einen braunen Farbstoff.

III. Eine schwach salzsaure Lösung wird auf Zusatz von:

α) Ferrichlorid in der Kälte fast augenblicklich intensiv rot;

β) Kaliumbichromat intensiv scharlachrot.

IV. In Eisessig gelöst, entsteht mit einer Spur Bleisuperoxyd eine violettrote Farbe.

Analysen.

I. Subst. = 0.1077 g. giebt 20.4 ccm N (18.5°, 731 mm)
II. » = 0.0852 g. » 16.1 ccm N (17.2°, 729 mm)

Berechnet für $C_{16}H_{22}N_4$. N = 20.74 %.

Gefunden: I. N = 20.94 %.
II. N = 20.97 %.

Filtrat F.

Dieses, mit Chloroform extrahiert, hinterlässt beim Verdunsten des Chloroforms 0.53 g. eines braunen Körpers, der in jeder Beziehung mit dem oben beschriebenen Diaminotetramethylbenzidin identisch ist.

Reduktion von Dinitrotetramethylbenzidin mit Zinn und Salzsäure.

16 g. reinen Dinitrokörpers werden in der nötigen Menge conc. Salzsäure gelöst und in der Kälte unter Kühlung allmählig 40 g. Zinn (granuliert) zu-

Digitized by Google

gegeben. Nach einigen Minuten scheidet sich ein grauer Körper aus, und zwar in immer grösseren Mengen. Nach 2—stündigem Stehen wird das Reaktionsgemisch noch 1 ½ Std. auf dem kochenden Wasserbad erwärmt, gut gekühlt und schliesslich der ausgeschiedene feste Körper abfiltriert.

Niederschlag N; Filtrat F.

Niederschlag N, welcher höchst wahrscheinlich ein Zinnchlorürdoppelsalz des Amins ist, wird in heissem Wasser und verd. Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Das ganz farblose, zinnfreie Filtrat wird mit Ammoniak versetzt und die in weissen Flocken ausgeschiedene Base abfiltriert; aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 170.5°, genau wie das Produkt aus der Reduktion mit Zink und Salzsäure (Seite 55).

Filtrat F. wird gleichfalls entzinnt und daraus die Base erhalten; aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 170.5° (constant).

Zur sicheren Feststellung der Zusammensetzung des Reduktionsproduktes des Dinitrotetramethylbenzidins wird das Chloroplatinat dargestellt. Es wird erhalten, indem eine wässerige Lösung von 0.1 g. der reinen Base in sehr wenig verd. Salzsäure mit einer wässerigen Platinchloridlösung versetzt wird, bis keine Fällung mehr entsteht. Die ausgeschiedenen, hellgelben Flocken, die zuerst amorph erscheinen,

Digitized by Google

werden bald krystallinisch; dann wird abgesaugt und tüchtig mit Wasser und nachher mit Alkohol gewaschen. Gew. = 0.22 g.

Analysen.

Die Substanz in Vacuo bis zur Constanz getrocknet, giebt die folgenden Analysenzahlen:

I. Subst. = 0.1428 g. giebt 0.0406 g. Platin.
II. » = 0.0422 g. » 0.0120 g. »

Berechnet für $C_{16}H_{22}N_4PtCl_6$
Pt = 28.74 %
Gefunden I. Pt = 28.43 %
II. Pt = 28.43 %.

Die Substanz schmilzt noch nicht bei 300°.

Resultat.

Durch Reduktion von Dinitrotetramethylbenzidin (α) mit Zinn und Salzsäure und (β) mit Zink und Salzsäure erhält man Diaminotetramethylbenzidin in guter Ausbeute.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Diaminotetramethylbenzidin.

1 g. (1 Mol) Diaminotetramethylbenzidin wird in 64.2 ccm doppelt normaler Schwefelsäure gelöst und bis zum Ausfrieren in einer Kältemischung gekühlt. Dazu wird eine ebenfalls gekühlte Lösung von 0.56 g.

Digitized by Google

(2 Mol.) Natriumnitrit in 4 ccm Wasser tropfenweise während 10 Minuten zugesetzt. Schon auf den ersten Tropfen färbt sich die Lösung tiefrot, und nach ungefähr 20 Minuten langem Kühlen scheidet sich ein tiefroter, in langen Nadeln krystallisierender Körper aus. Nach erfolgter Abscheidung wird die Flüssigkeit noch 20 Minuten bei —12° belassen. Der Körper wird abfiltriert und auf Thon getrocknet. Gew. 1.15 g., S.P. = 118—119°, ziemlich scharf, unter starkem Aufschäumen.

Zur Reinigung wird das neue Diazoniumsalz in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, wobei eine kleine Gasentwicklung stattfindet, ein gleiches Volumen Schwefelsäure (1:2) zugegeben und die Flüssigkeit in einer Kältemischung stehen gelassen. Nach kurzer Zeit scheidet sich der Körper in prachtvollen, kurzen roten Nadeln aus, die nach ungefähr einer Stunde abfiltriert, gut mit Alkohol und absol. Aether gewaschen und so schnell als möglich in einem Vacuumexsiccator zur Gewichtsconstanz getrocknet werden. Eine weitere Reinigung wurde wegen der scheinbar leichten Zersetzbarkeit in Wasser und überhaupt in Lösungen, nicht versucht.

Analysen.

Die Substanz über Schwefelsäure im Maschinenvacuum getrocknet, giebt die folgenden Analysenzahlen:

Digitized by Google

I. Subst. 0.1144 g. mit verd. Schwefelsäure verkocht, giebt 11.6 ccm N. (15.5°, 715 mm).

II. Subst. 0.1122 g. giebt 0.1014 g. Ba SO_4.

III. » 0.1406 g. » 0.1260 g. » »

IV. » 0.1169 g. » 0.1557 g. CO_2. 0.0595 g. OH_2

V. » 0.1233 g. » 0.1664 g. CO_2. 0.0576 g. OH_2

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_8N_6S_2$. 2 H_2O.

S = 12.21 % Diazo N = 10.7 %; C = 36.64 %; H = 4.6 %

Gefunden I. N = 11.1 %.

II. S = 12.41 %.

III. S = 12.30 %.

IV. C = 36.32 %; H = 5.65 %.

V. C = 36.80 %; H = 5.18 %.

Die Substanz ist sehr schwer zu analysieren; sie verpufft schon heftig bei sehr gelindem Erwärmen und giebt dabei einen schwer verbrennlichen Kohlenstoffrückstand.

Eigenschaften.

I. Das Diazoniumsalz stellt schön rote, glänzende Nadeln dar, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ganz unlöslich sind.

II. Beim Erwärmen auf 40° beginnt bereits eine Zersetzung; aber beim raschen Erhitzen in Schmelzpunktröhrchen tritt die Zersetzung unter starkem Aufschäumen erst bei einer viel höheren Temperatur ein.

Digitized by Google

mit Natronlauge, so löst sich der beim Neutralisationspunkt ausgeschiedene Körper sofort im Laugenüberschuss auf.

III. Im krystallinischen Zustand ist der Azokörper auch in Salzsäure — zwar nur spurenweise — löslich; aber die frische, aus Eisessiglösung mit Natronlauge ausgefällte Substanz löst sich leicht in Salzsäure auf.

IV. Reduziert man die alkoholische Lösung mit Zinkstaub und Natronlauge, so findet fast augenblicklich Entfärbung statt.

V. In conc. Schwefelsäure löst sich der Azokörper mit tiefcarminroter Farbe auf.

Löslichkeiten.

	Kalt.	Warm.
Alkohol:	sehr schwer löslich.	
Eisessig:	» leicht »	
Benzol:	sehr leicht löslich.	
Xylol:	mässig löslich;	sehr leicht löslich.
Aether:	fast unlöslich.	

Analysen.

Die Substanz giebt die folgenden Analysenzahlen:

I. Subst. 0.1193 g. giebt 15.3 ccm N (16°, 736 mm).
II. » 0.1133 g, » 14.3 ccm N (17°, 734 mm).

Digitized by Google

Berechnet für $C_{36}H_{32}O_2N_6$.
N = 14.48 %.
Gefunden I. N = 14.45 %.
II. N = 14.09 %.

Umlagerung von Tetramethylbenzidindioxyd mit Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure.

15 g Chlorhydrat werden in 100 g Essigsäureanhydrid suspendiert und in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz bis — 18° gekühlt; 15 g conc. Schwefelsäure (Monohydrat) werden gleichfalls mit 75 g Essigsäureanhydrid gemischt und auch auf — 18° gekühlt. Die Schwefelsäurelösung wird nunmehr in jene des Oxyds eingegossen, wobei die Temperatur auf nie mehr als — 10° steigen darf. Das Chlorhydrat löst sich sofort zu einer tiefroten Flüssigkeit auf. Dieselbe wird 3 Stunden in der Kältemischung, und dann über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur belassen; hierauf wird sie vorsichtig unter Rühren auf 90 g Eis gegossen und so lange stehen gelassen, bis der Geruch nach Essigsäureanhydrid ganz verschwunden ist. Das Letztere ist unbedingt notwendig; hierbei schlägt die Farbe in violettrot um. Die Neutralisation wird folgendermassen ausgeführt: Eine Kalilaugelösung (1 : 3), die $^1/_3$ mehr als die berechnete Menge Kaliumhydrat enthält, wird auf — 6° gekühlt und das Reaktionsgemisch aus einem Tropftrichter

Digitized by Google

tropfenweise unter Rühren zugegeben; auf diese Weise steigt die Temperatur nie über + 6°. — Um Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zu vermeiden, wird während der Neutralisation Leuchtgas über die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet. Beim Alkalisieren schlägt die Farbe in Braunrot um, und ein wenig Harz scheidet sich aus, das durch ein Faltenfilter abfiltriert wird.

Harz H; Filtrat F_1.

Filtrat F_1.

Dieses wird unter fortwährendem Ueberleiten von Leuchtgas mit Kohlensäure gesättigt, wobei sich braune, bis grauweise Flocken ausscheiden, die sich nach dem Durchtreiben von Dampf zusammenballen und abfiltriert werden.

Körper K_1; Filtrat F_2.

Körper K_1.

Dieser wird auf dem Filter mit heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral ist, und dann sofort Filter und nasser Niederschlag mit siedendem Methylalkohol am Rückflusskühler extrahiert. Der braune Körper, der durch das Waschen und Stehen an der Luft dunkel braunrot geworden ist, lässt sich durch den Methylalkohol ganz entfärben und man erhält:

Körper K_2; Alkoholische Lösung A_1.

Digitized by Google

Körper K_2.

Nach Trocknen bei 100° und nachherigem Extrahieren mit siedendem Xylol erhält man 5.2 g eines braunweissen, krystallinischen Pulvers, das bei 240° bis 248° schmilzt.

Zur Reinigung wurde es auf folgende Weise behandelt:

2 g mit siedendem Logröin extrahiert gaben die folgenden Fraktionen:

a) S.P. 235° sehr unscharf
b) S.P. 241° » » } Gew 0.28° etwas braun gefärbt

c) S.P. 247° schärfer
d) S.P. 249° »
e) S.P. 249° »
f) S.P. 248° »
g) S.P. 249° » } Schmelzpunkt ziemlich konstant Gew =0.22 g.

Die Mutterlauge von diesen Fraktionen gab immer eine sehr kleine Menge schmieriger Masse, die nicht weiter untersucht wurde.

Der ungelöste Teil wurde jetzt mit Toluol extrahiert und gab die folgenden Fraktionen:

α) SP. = 247—248°. Gew. 0.2 g.
β) SP. = 253° } ziemlich scharf. Gew. = 0.79 g.
γ) SP. = 253° }

Die zwei Fraktionen β und γ wurden vereinigt, und nach zweimaligem Umkrystallieren aus Toluol

Digitized by Google

schmolz der Körper bei 253.5—254.5° (Bad 250°) (nicht besonders scharf und unter Schwärzung).

Eigenschaften und Reaktionen.

I. Die Substanz stellt ganz weisse, sehr kleine Blättchen dar, die bei 253.5—254.5° schmelzen.

II. In Salzsäure ist der Körper glatt und farblos löslich in Natronlauge im krystallisierten Zustand kaum. Neutralisiert man die salzsaure Lösung mit Natronlauge, so scheidet sich der Körper beim Neutralisationspunkt aus, löst sich jedoch auf weiteren Zusatz von Natronlauge wieder auf. Die Natronlaugelösung wird durch Stehen an der Luft dunkelbraun, wahrscheinlich durch Oxydation.

III. Eine schwach salzsaure Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, färbt sich beim Stehen nach einiger Zeit, beim Erwärmen sofort gelbbraunrot.

IV. Eine Spur des Körpers in heissem Wasser, teils gelöst, teils suspendiert, wird auf Zusatz von Eisenchlorid zuerst gelb, nach längerem Stehen tiefgrün und durch Kochen tief-braunrot.

V. Eine Probe in Eisessig gelöst giebt folgende Reaktionen:

a) Mit Eisenchlorid: braungelbe Färbung.

Digitized by Google

β) Mit Bleisuperoxyd (Stäubchen) versetzt: violettrote Färbung.

γ) Mit einer Spur Mangansuperoxyd versetzt: braunrote Färbung.

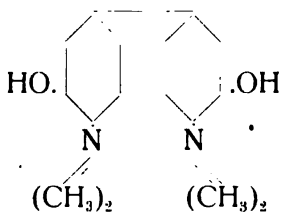
VI. Eine Spur des Körpers in Aceton gelöst und mit Eisenchlorid versetzt, wird sofort tiefgrün, und auf Kochen scheidet sich ein grüner, fester Körper aus.

VII. In salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit entsteht eine schwachgelbe Fällung.

Löslichkeiten.

	Kalt	Warm.
Wasser:		äusserst schwer in der Wärme löslich.
Alkohol:	sehr schwer löslich.	
Toluol:	schwer löslich;	mässig löslich.
Aether:	sehr schwer löslich.	
Ligroin:	sehr schwer löslich;	schwer löslich.

Ich fasse die Substanz als Dioxytetramethylbenzidin auf, und die Analysenzahlen stimmen auf die Formel:



Digitized by Google

Analysen.

Die Substanz bei 115—120° getrocknet, giebt folgende Zahlen:

I. Subst. = 0.1113 g. giebt 0.2919 g. CO_2, 0.0770 g. H_2O.
II. » = 0.1255 g. » 0.3262 g. CO_2, 0.0852 g. H_2O.
III. » = 0.1120 g. » N = 10.7 ccm (18°, 714 mm).

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_2N_2$.

C = 70.58 %; H = 7.35 %; N = 10.29 %.

Gefunden I. C = 70.94 %; H = 7.68 %.
II. C = 70.88 %; H = 7.53 %.
III. N = 10.33 %.

Harz H. Gew. 1.1 g.

Bei diesem blieben alle Reinigungsversuche resultatlos.

Alkoholische Lösung A_1.

Diese wurde zur Trockne eingedampft und hinterliess 3.7 g. eines schwarzen, kohlenartigen Harzes.

Filtrat F_1.

Alle Versuche, aus diesem etwas zu erhalten, waren resultatlos.

Fraktionen (*a* bis *g*) und (*α*) (Seite 67) wurden vereinigt und mit siedendem Toluol extrahiert, wobei ein Körper erhalten wurde, der ziemlich scharf bei 243° schmolz. Die Analysen desselben gaben Zahlen, die zwischen denen des Mono- und Dioxytetramethylbenzidins lagen. Der Körper enthält wahrscheinlich Monoxytetramethylbenzidin, eine Tatsache, die an Wahr-

Digitized by Google

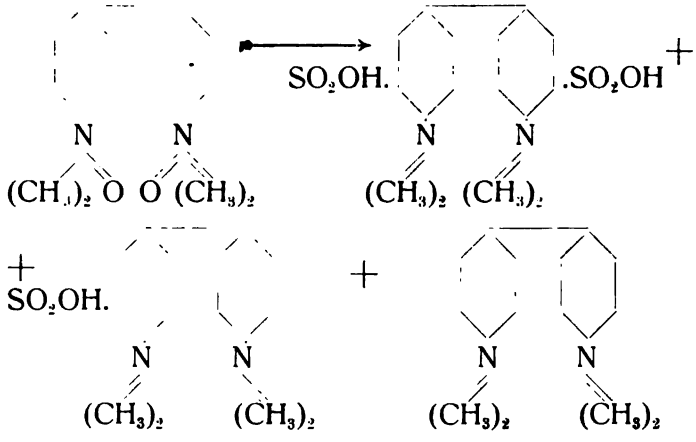
scheinlichkeit gewinnt, durch die Beobachtung, dass mit Natriumnitrit und Salzsäure eine tiefrote Färbung resultiert, während Dioxytetramethylbenzidin durch dieses Reagens nur gelb gefärbt wird.

Resultat.

Durch die Umlagerung von Tetramethylbenzidindioxydchlorhydrat mit Essigsäureanhydrid und concentrierter Schwefelsäure erhält man aus 15 g. Chlorhydrat.

Dioxytetramethylbenzidin, 5.2 g. (roh), 0.97 g. rein.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Tetramethylbenzidindioxyd.



In eine klare Lösung von 10 g. Tetramethylbenzidindioxydchlorhydrat in 65 ccm Wasser wurde bei 0° Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet.

Digitized by Google

Dabei färbt sich die schwachrote Lösung tiefrot; zugleich scheidet sich ein Oel aus, das bei weiterem Einleiten wieder vollständig in Lösung geht, und es tritt ein Farbenumschlag in Dunkelrot ein. Nach halbstündigem Stehen bei 0° scheiden sich lange weisse Nadeln aus; das Reaktionsgemisch wurde über Nacht im Eisschrank stehen gelassen und dann filtriert.

Niederschlag N_1; Körper 1.

Aus der Mutterlauge wurde durch Einleiten von Kohlensäure die schweflige Säure vertrieben. Beim Alkalisieren der Lösung mit Barytwasser färbt sich die Lösung tiefgrün (über hellgelb), und es scheidet sich ein rotbraunes, schweres Pulver aus, das abfiltriert wurde.

Niederschlag N_2. Mutterlauge M_2.

Mutterlauge M_2 wurde zunächst erschöpfend ausgeäthert (Aether A_I), und dann bis auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei sich rosafarbige Blättchen ausschieden. Die ganz kalte Lösung wurde filtriert und ergab: Mutterlauge M_4. Krystalle K_1.

Aether A_I, eingedampft, hinterlässt 0.05 g. eines schwachbraunes Körpers, der folgende Reaktion zeigt:

I. In Aceton gelöst und mit einer Spur Eisenchlorid versetzt — grüne Färbung.

II. Die Lösung in verd. Salzsäure mit Eisenchlorid versetzt — tiefrote Färbung.

Digitized by Google

III. In Eisessig gelöst und mit einer Spur Bleisuperoxyd versetzt — tiefgrüne Färbung.

Diese Reaktionen beweisen, dass Tetramethylbenzidin vorliegt.

Krystallinischer Niederschlag N_1, Körper 1. Gew. 1.00 g.

Durch dreimalige Krystallisation aus Wasser resultiert ein ganz farbloser Körper, der in langen Nadeln krystallisiert.

Eigenschaften.

I. Schwer löslich in verd. Salzsäure, dagegen leichter in concentierter.

II. Glatt in Natronlauge löslich.

III. Eine wässerige Lösung giebt mit Barythydrat keine Fällung.

Die Substanz, bei 115° bis zur scharfen Gewichtskonstanz getrocknet, giebt die folgenden Analysenzahlen:

Analysen.

I. Subst. 0.1061 g. giebt 6.9 ccm N (728 mm 23°).
II. » 0.1003 g. » 0.1197 g. $BaSO_4$.

Gefunden: I. N = 6.99 % | Körper K_1.
II. S = 16.4 % |

Digitized by Google

Krystalle K_1.

Diese wogen 7.3 g. und waren mit etwas Baryumchlorid verunreinigt. Sie wurden in Wasser und verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit soviel verd. Schwefelsäure versetzt, bis in derselben weder Baryum, noch überschüssige Schwefelsäure nachzuweisen war. Die schwachgelbe Lösung wurde vom ausgeschiedenen Baryumsulfat abfiltriert und auf dem Wasserbad vollständig zur Trockne verdampft; nach Zugabe von Wasser wurde sie von Neuem eingedampft, um die letzten Spuren von Salzsäure zu entfernen. (Gew. 3.3 g.) Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Wasser wurde der Körper in langen glasglänzenden, farblosen Nadeln erhalten. (Körper II).

Die Substanz, bei 115° getrocknet, giebt die folgenden Analysenzahlen.

Analysen.

I. Subst. 0.1259 g. giebt 8.5 ccm N (725 mm, 22.5°).
II. » 0.0929 g. » 0.1127 g. $BaSO_4$.
III. » 0.0724 g. » 0.0867 g. $BaSO_4$.

I. N = 7.25 %.
II. S = 16.6 %.
III. S = 16.1 %.

Diese Zahlen stimmen mit denjenigen von Körper 1 überein, was in Hinblick auf die vollständige Gleichheit der Eigenschaften die Identität dieser beiden Substanzen beweist.

Digitized by Google

Die Substanz ist gemäss der Analysenresultate als Tetramethylbenzidindisulfonsäure zu bezeichnen.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_6N_2S_2$.

$S = 16.00\,\%$. $N = 7.00\,\%$.

Gefunden $S = 16.4\,\%$. $N = 7.25\,\%$.

$S = 16.6\,\%$. $N = 6.99\,\%$.

$S = 16.1\,\%$.

Eigenschaften.

I. Schmelzpunkt: Der Körper schmilzt oberhalb 360° und wird schwarz; eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes ist nicht leicht möglich.

II. Die Säure ist in warmem Wasser leicht, in den gewöhnlichen organischen Solventien schwer löslich.

III. Eine wässerige Lösung entwickelt aus festem Natriumbicarbonat Kohlendioxyd.

IV. In Natronlauge löst sich die Substanz leicht auf; in verd. Salzsäure ist sie schwer, in conc. Salzsäure leicht löslich; die Lösungen sind farblos.

Löslichkeiten.

	Kalt	Warm
Wasser:	fast unlöslich;	zieml. leicht löslich.
Alkohol:	fast unlöslich.	
Pyridin:	unlöslich;	schwer löslich.
Eisessig:	beinahe unlöslich;	»

Digitized by Google

Niederschlag N_2.

Derselbe wurde mehrmals mit heissem Wasser extrahiert und die vereinigten Filtrate vollständig eingedampft.

Wässeriger Extrakt W. Unlöslicher Teil N_3.

Unlöslicher Teil N_3.

Dieser wurde erschöpfend mit heissem Benzol extrahiert, wobei sich fast alles auflöste; der unlösliche Rückstand war Baryumsulfat. Die hellbraungelbe Benzollösung hinterlässt nach dem Eindampfen 1.25 g. einer schwachbraunen Masse. S.P. = 178°.

Die letztere in heissem Ligroin gelöst und mit Tierkohle entfärbt, gab nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Körper vom konstanten Schmelzpunkt, 191.5°. (Körper IV).

Eigenschaften.

I. Ganz weisser Körper, S.P. 191.5° aus Alkohol, leicht in verd. Salzsäure löslich, mit Natronlauge wieder fällbar.

II. Eine Probe in Salzsäure gelöst und mit wenig Eisenchlorid versetzt, ergiebt eine tiefrote Färbung.

Digitized by Google

III. Eine Probe in Eisessig gelöst, mit einer Spur Bleisuperoxyd versetzt, giebt eine tiefgrüne Färbung.

IV. In Salzsäure gelöst giebt die Substanz mit Natriumnitritlösung eine rote Färbung; auf Zusatz von Natronlauge scheiden sich grüne Flocken ab, die schnell gelbbraun werden.

Alle diese Reaktionen und auch der Schmelzpunkt beweisen, dass Tetramethylbenzidin vorliegt.

Wässeriger Extrakt W.

Derselbe wurde zur Trockne auf dem Wasserbad eingedampft und hinterliess ein fleischrot gefärbtes Pulver, welches in verd. Salzsäure gelöst wurde; die Lösung wurde mit soviel verd. Schwefelsäure versetzt, bis in demselben weder Baryum noch überschüssige Schwefelsäure nachzuweisen war. Darauf wurde das ausgeschiedene Baryumsulfat filtriert und die Lösung auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne eingedampft. Der Rückstand besteht aus einer glasigen Masse von roter Farbe (Gew. 3.15 g.). Er wurde zunächst aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert und gab 1.47 g. eines Körpers, der in Wasser schwer löslich ist. S.P. = 273°.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Wasser stieg der Schm.-P. bis 298°. (Bad 252°.) (Körper III).

Digitized by Google

Analysen.

Die bis zur scharfen Gewichtskonstanz bei 110° getrocknete Substanz giebt die folgenden Zahlen:

I. Subst. = 0.1063 g. giebt 8.5 ccm N (19° 726).
II. » = 0.1204 g. » 0.0912 g. $BaSO_4$.
III. » = 0.1415 g. » 0.1070 g. $BaSO_4$.
IV. » = 0.1115 g. » 0.0838 g. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_3N_2S$.
N = 8.75 %; S = 10.00 %.

Gefunden I. N = 8.75 %.
II. S = 10.40 %.
III. S = 10.38 %.
IV. S = 10.31 %.

Es liegt somit die Tetramethylbenzidinmonosulfonsäure vor.

Eigenschaften.

I. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol und Wasser krystallisierten Produktes liegt bei 298° (Bad 252°) unter Aufschäumen.

II. Die Säure krystallisiert aus verd. Alkohol in kleinen, farblosen Blättchen. Bei 110° getrocknet, erhält man sie als leichtes, feines Pulver, das auf die Gegenwart von Krystallwasser, resp. Krystallalkohol in den farblosen, direkt erhaltenen Blättchen schliessen lässt.

Digitized by Google

III. **Löslichkeiten.**

	Kalt.	Warm.
Wasser:	fast unlöslich;	sehr schwer löslich.
Alkohol:	sehr schwer löslich;	zieml. schwer löslich.
Aether:	nur spurenweise löslich;	nur spurenw. löslich.
Eisessig:	Leicht in der Kälte löslich.	
Pyridin:	unlöslich;	zieml. leicht löslich.

IV. In Säuren, z. B. verd. Salzsäure, ist sie leicht löslich, ebenso in Natronlauge.

Das Ausgangsmaterial, Tetramethylbenzidin, ist eine Base: in der folgenden Tabelle, welche eine Zusammenstellung der Eigenschaften der Monosulfonsäure und der Disulfonsäure enthält, lässt sich die Veränderung der Eigenschaften, welche der Eintritt der sauren Gruppen bewirkte, leicht verfolgen.

Monosulfonsäure	**Disulfonsäure.**
SP. = 2 8° unter Schwarzwerden und Aufschäumen.	SP. über 360°, unter Schwarzwerden und Aufschäumen.
I. Krystallform: Farblose feine Blättchen.	I. Feine, seideglänzende, bis 1 cm lange Nadeln.
II. Löst sich sehr leicht in Natronlauge.	II Ditto
III. Glatt und farblos löslich in verd. Salzsäure.	III Ziemlich schwer in verd., aber leichter in conc. Salzsäure löslich.
IV. Wässerige Lösung reagiert fast neutral gegen Lackmus.	IV Wässerige Lösung reagiert sauer gegen Lackmus.

Digitized by Google

V. Baryumsalz schwer löslich in Wasser.	V. Baryumsalz leicht löslich in Wasser.
VI. Die Natronlaugelösung scheidet beim Stehen ein schönes, in dünnen Blättchen krytallisiertes Natriumsalz aus.	VI. Natriumsalz leicht löslich in Wasser.
VII. Eine Spur in Eisessig gelöst u mit einem Stäubchen Bleisuperoxyd versetzt, giebt braunrote Färbung, welche beim Erwärmen wieder verschwindet	VII. Ditto.
VIII. Die Salzsäurelösung färbt sich sehr wenig gelbrot mit Eisenchlorid.	VIII. Ditto.
IX. Natriumnitrit und Salzsäure zeigen scheinbar keine Einwirkung.	IX. Ditto

Aus dem Mutterlauge-Rückstand der Monosulfonsäure, der eine braunrote, halbfeste Masse darstellt, konnte noch mehr von der Monosäure erhalten werden, indem durch weiteren Zusatz von Barythydrat die Säure als Baryumsalz noch einmal ausgefällt wurde.

Die Mutterlauge von der Disulfonsäure wurde gleichfalls aufgearbeitet und gab nur Disulfonsäure und schliesslich 0.7 g. eines undefinierbaren Harzes.

Digitized by Google

Mutterlauge M_1.

Diese wurde mit Schwefelsäure behandelt, genau wie bei den Krystallen K_1; es blieb nach dem Eindamfen 0.6 g. eines schwarzen Harzes zurück, das nicht weiter untersucht wurde.

Resultat.

Aus 10 g. Tetramethylbenzidindioxydchlorhydrat wurden erhalten:

1) Tetramethylbenzidin, 1.25 g. (roh).
2) Tetramethylbenzidindisulfonsäure, 3.6 g. (roh) 1.75 g. (rein).
3) Tetramethylbenzidinmonosulfonsäure, 3.15 g. (roh), 1.75 g. (rein).
4) Undefinierbares Harz, 1.3 g.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANHANG

Ueber die Oxydation

von

p-Dimethylamino-benzaldehyd

mit

Sulfomonopersäure.

Digitized by Google

Digitized by Google

Theoretischer Teil.

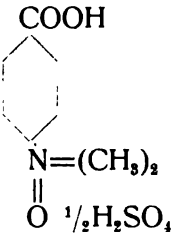
In einer noch nicht publizierten Arbeit von *Herrn Professor Bamberger* mit *O. Baudisch* ist nachgewiesen worden, dass durch die Oxydation von p-Dimethylaminobenzoësäure mit neutraler *Caro*'scher Lösung eine Verbindung vom Typus des Dimethylanilinoxyds entsteht, und es war demnach von Interesse, zu untersuchen, welche Resultate durch die Oxydation des p-Dimethylamino-benzaldehyds erhalten würden.

p-Dimethylaminobenzaldehyd[1]) wird, wie im experimentellen Teil ausgeführt werden wird, mit schwach saurer Sulfomonopersäure oxydiert, wobei ein Körper vom Aminoxyd-Typus erhalten wird. Dieser Körper zeigt alle die Eigenschaften der von *Baudisch* dargestellten Verbindung; sein Schmelzpunkt und seine sämmtlichen Reaktionen stimmen damit überein.

[1]) *Weil.* Berl. Ber. (27) 3317 und *Bösneck*, Ber. (20) 3193. (18), 1520. (19), 365.

Digitized by Google

Die Verbindung besitzt die folgende Zusammensetzung:



p-Dimethylanilinoxyd-carbonsäure.

Um einen sicheren Nachweis über die Identität der zwei Körper zu erbringen, wurden folgende Reaktionen ausgeführt:

I. Einwirkung von Phenylhydrazin.

Diese Reaktion verläuft scheinbar in der Richtung, dass das Phenylhydrazin ganz oxydiert wird und Benzol und Stickstoff in Freiheit gesetzt werden. Der Stickstoff entwickelt sich während der Einwirkung, und das Benzol wird mit Sicherheit in dem Reaktionsgemisch nachgewiesen. Weiter lässt sich ein Körper SP. 244.5° isolieren, der in allen Eigenschaften und Reaktionen mit p-Dimethylamino-benzoësäure übereinstimmt.

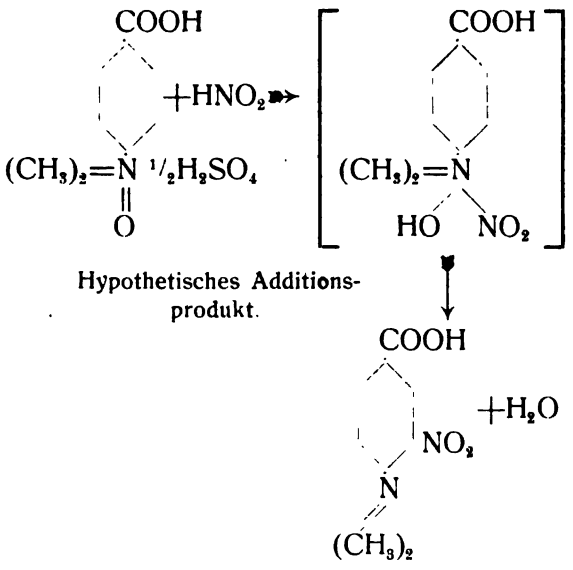
II. Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin.

Auch in diesem Fall findet unter Stickstoffentwicklung eine Reduktion statt, und es entsteht p-Dimethylaminobenzoësäure, eine Tatsache, die durch Analysen und Eigenschaften des Produktes bestätigt wurde.

Digitized by Google

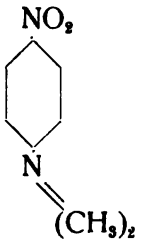
III. Einwirkung von salpetriger Säure.

Wie im ersten Teil dieser Arbeit gezeigt wurde, entsteht durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf einen Körper von Anilinoxyd-Typus ein Nitrokörper, wahrscheinlich unter Bildung eines hypothetischen Zwischenproduktes. Im vorliegenden Fall wären folgende Reaktionen zu erwarten:



Es wurde jedoch gefunden, dass die Tendenz der Nitrogruppe, in die para-Stellung zur Amidogruppe einzutreten, so stark ist, dass die Carboxylgruppe teilweise verdrängt und p-Dimethylamidonitrobenzol gebildet wird.

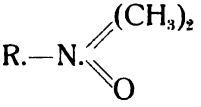
Digitized by Google



Demgemäss entstehen durch die Einwirkung von salpetriger Säure zwei Körper: p-Nitrodimethylamidobenzol und 3 Nitro. 4 Dimethylaminobenzoësäure, die durch ihre charakteristischen Eigenschaften und Reaktionen sich mit den von *Baudisch* dargestellten Verbindungen indentifizieren lassen.

Resultat.

Auf Grund der von mir studierten Reaktionen u. s. w. kann man daher mit Bestimmtheit feststellen, dass durch die Einwirkung von Sulfomonopersäure auf p-Dimethylaminobenzaldehyd ein Körper vom Typus eines Aminoxyds



entsteht, und weiterhin, dass die Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert wird.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

Als beste Versuchsbedingungen für die Oxydation des p-Dimethylaminobenzaldehyds mit Sulfomonopersäure haben sich aus einer Reihe von Versuchen folgende ergeben:

Die Oxydation.

In 380 ccm einer fast neutralen, mit Eis gekühlten *Caro*'schen Lösung (wie in dem ersten Teil dieser Arbeit dargestellt, enthaltend 3.44 g aktiven Sauerstoff), wurden unter kräftigem Schütteln in 25 g p-Dimethylaminobenzaldehyd eingetragen. Nach 5 Minuten löst sich der Aldehyd fast vollständig auf, und nach 10 Minuten entsteht ein weisser, dicker, krystallinischer Niederschlag, welcher nach 30 Minuten langem Stehen abfiltriert wird.

Niederschlag N_1. Mutterlauge M_1.

Niederschlag N_1, Gew. = 36.00 g, scheinbar das Hauptprodukt der Oxydation, wird, um allen unveränderten p-Dimethylaminobenzaldehyd zu entfernen, mit wasserfreiem Aether extrahiert, bis eine abge-

Digitized by Google

dampfte Probe des Aethers keine rote Färbung mit Benzidinsulfatlösung mehr erzeugt. (Sehr empfindlich).

Aus 36.00 g

(L) Löslich in Aether SP. = 75° Gew. 7.8 g

Unlöslich in Aether (U) SP. = 140° Gew. 28.01 g

Nach dem Eindampfen des Aethers bleiben 7.8 g eines gelbgefärbten Körpers zurück, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol constant bei 75° schmilzt und in allen Eigenschaften und Reaktionen mit p-Dimethylaminobenzaldehyd genau übereinstimmt.

Unlöslicher Teil U, Gew. 28.01 g.

5 g von diesem werden aus Alkohol und Wasser wie folgt umkrystallisiert.

Schema.

5 g. SP. = 140°
aus Wasser.

A_1 2.21 g. SP. = 164.5°

A_2 2.01 g. SP. = 163°.

aus einer Mischung von Alkohol und Wasser.

A_3 1.73 g. SP. = 164°. (konstant).

Mutterlauge eingedampft ergibt zum grössten Teil Kaliumsulfat und Spuren organischer Substanz.

Digitized by Google

5 g ergeben 2.21 g fast reine, und 1.73 g analysenreine Substanz.

Die reine Substanz krystallisiert in weissen seideglänzenden Nadeln, die nicht hygroskopisch sind. Der Schmelzpunkt ist entsprechend den Heizbedingungen variabel; immer jedoch tritt Schwärzung und Aufschäumen ein.

Reaktion.

I. Eine wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus sauer.

II. Eine wässerige Lösung mit Salzsäure und Baryumchlorid versetzt, gibt einen weissen Niederschlag.

III. In Aether ist der Körper gar nicht löslich.

IV. Mit Natriumpikrat in wässeriger Lösung entsteht ein gelber Niederschlag.

V. Mit einem Tropfen Salzsäure und Ferrocyankalium resultiert ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

Mutterlauge M_1 wird erschöpfend ausgeäthert. Die ätherische Lösung liefert beim Eindampfen einen grau gefärbten Rückstand. Gew. 0.46 g. Dieser zeigt folgende Eigenschaften:

Digitized by Google

I. Er besitzt einen stechenden Geruch (Chinon).

II. Er ist flüchtig mit Aetherdampf.

III. Mit Phenol und Natronlauge versetzt, entsteht eine braune Färbung.

Alle Versuche die ausgeätherte Mutterlauge aufzuarbeiten waren resultatlos..

Resultat.

Durch die Oxydation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Sulfomonopersäure erhält man einen weissen krystallinischen Körper, zu dessen besserer Identifizierung folgende Reaktionen vorgenommen wurden.

1. Einwirkung von Phenylhydrazin.

5 g. des reinen Körpers werden in 50 ccm heissem Wasser gelöst, und dazu 4 g. Phenylhydrazin zugesetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Es entsteht sofort eine Gasentwicklung, und ein roter Niederschlag fällt aus. Nach halbstündigem Erhitzen wird dieser abfiltriert, gut mit heissem Wasser und dann sofort mit wenig Benzol gewaschen. (Gew. 2.92 g.) Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt der Körper constant bei 244.5° (Bad 216°).

Digitized by Google

Eigenschaften und Reaktionen.

I. Der Körper krystallisiert in farblosen, langen Nadeln, die bei 224.5° schmelzen.

II. Er ist in Säuren und Alkalien glatt löslich; beim Neutralisieren fällt er wieder aus.

III. Eine Probe in Alkohol gelöst, reagiert sauer gegen Lackmus.

IV. Eine Probe in verdünnter Säure gelöst, giebt mit Ferrocyankalium einen weissen Niederschlag.

Er zeigt somit alle Eigenschaften der p-Dimethylaminobenzoësäure, wie auch aus einem Vergleich mit einem reinen Präparat der letzteren hervorging und durch die Analyse bestätigt wurde.

Analyse.

Subst. 0.1665 g. gab 0.3991 g. CO_2, 0.1042 g. H_2O.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$.

$C = 65.4\,\%$; $H = 6.7\,\%$

Gefunden $C = 65.3\,\%$; $H = 6.9\,\%$.

Aus dem ersten wässerigen Filtrat wurde Benzol und Spuren von Anilin isoliert, während das Gas, das während der Reaktion entwickelt wurde, sich als Stickstoff erwies.

Digitized by Google

Resultat.

Durch die Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht:

I. p-Dimethylaminobenzoësäure.

II. Benzol und Spuren Anilin.

III. Stickstoff.

II. Einwirkung von Hydroxylamin.

5 g. des reinen Oxydationsproduktes wurden in 50 ccm heissem Wasser gelöst und 3 g. salzsaures Hydroxylamin hinzugefügt. Darauf wurde die Lösung mit Natronlauge genau neutralisiert und auf dem Wasserbad erwärmt. Es entstand sofort eine Gasentwicklung (Stickstoff), und ein weisser Niederschlag schied sich aus, der nach 40 Minuten langem Stehen abfiltriert wurde. (Gewicht 2.13 g. SP. = 240°). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt er konstant bei 244.5°. (Bad 210°). Aus den Eigenschaften und durch Vergleich mit einem reinen Präparat wurde festgestellt, dass der Körper wieder p-Dimethylaminobenzoësäure war.

Resultat.

Durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Oxydationsprodukt aus p-Dimethylaminobenzaldehyd entsteht ebenfalls p-Dimethylaminobenzoësäure.

Digitized by Google

III. Einwirkung von salpetriger Säure.

1.25 g. des Körpers werden in 25 ccm Wasser gelöst, 3 Tropfen conc. Salzsäure zugegeben und dann allmählig unter Kühlung eine Lösung von 0.43 g. Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Die Tropfen von Natriumnitritlösung färben das Reaktionsgemisch zuerst hellgelb; fast augenblicklich tritt aber eine Trübung ein, und ein gelber Niederschlag fällt aus. Dieser wird sofort abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet. Gewicht 1.03 g.

Der Niederschlag wird zuerst mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, wobei ein Teil sich auflöst und ein anderer Teil unverändert bleibt.

Filtrat F_1. Niederschlag N_1.

Filtrat F_1.

Dieses wird mit conc. Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen. Gewicht 0.67 g. Aus Toluol zweimal umkrystallisiert schmilzt das Produkt konstant bei 218.5' (Bad 213°).

Eigenschaften.

I. Der Körper krystallisiert in hellgelben, stark lichtbrechenden Nadeln, die leicht in Alkalien, gar nicht in Säuren löslich sind.

II. Reduziert man in salzsaurer Lösung mit Zinkstaub, so zeigt das Filtrat, mit Eisenchlorid versetzt, eine tiefrote Farbe. (Reaktion von Orthodiaminen).

Digitized by Google

Ein Vergleich mit 3 Nitro 4. Dimethylaminobenzoësäure zeigt in allen Eigenschaften vollständige Übereinstimmung.

Niederschlag N_1. Gewicht 0.30 g.

Das rohe Produkt, welches nicht in Natronlauge löslich ist, wird zunächst mit Wasser gewaschen und dann auf Thon getrocknet. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es dann konstant bei 161.5°, (Bad 152°).

Eigenschaften.

I. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, langen, dünnen, seideglänzenden Nadeln. Ein Vergleich mit p-Nitro-dimethylaminobenzol zeigt vollkommene Übereinstimmung wie folgt:

a) in Natronlauge sind beide Produkte gar nicht löslich.

b) Nach Reduktion mit Zinkstaub in Salzsäurelösung zeigen beide die gleichen Reaktionen.

α) Auf Zusatz von Schwefelwasserstoff und etwas Eisenchlorid tritt eine tiefblaue Farbe auf (Methylenblaureaktion).

β) Mit Natriumacetat, salzsaurem Anilin und Bichromatlösung versetzt, tritt eine tiefgrüne Färbung auf, die beim Kochen mit etwas Salzsäure in Rot umschlägt. (Safraninreaktion).

Digitized by Google

Resultat.

Durch die Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure auf das Oxydationsprodukt des p-Dimethylaminobenzaldehyds erhält man:

I. 3 Nitro 4 Dimethylamidobenzoësäure.

II. p-Nitrodimethylaminobenzol,

welche mit reinen Vergleichspräparaten identifiziert wurden.

Digitized by Google

Zusammenstellung der Resultate.

I. Teil.

1. Durch die Oxydation von Tetramethylbenzidin mit neutraler *Caro*'scher Lösung entsteht Tetramethylbenzidindioxyd.
2. Die Einwirkung von Salzsäuregas liefert ein Chlorhydrat.
3. Aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats wurden folgende Salze und Doppelsalze dargestellt:
   a) mit Ferrocyankalium:
   Tetramethylbenzidindioxydferrocyanid;
   b) mit pikrinsaurem Natrium:
   Tetramethylbenzidindioxydpikrat;
   c) mit Platinchlorid:
   Tetramethylbenzidindioxydchloroplatinat;

Digitized by Google

d) mit Goldchlorid:
ein Doppelsalz von nicht mit Sicherheit bestimmter Konstitution.

4. Durch Reduktion des Oxyds in saurer alkalischer Lösung resultiert Tetramethylbenzidin.
5. Die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das Chlorhydrat liefert:
   a) Tetramethylbenzidindisulfonsäure.
   b) Tetramethylbenzidinmonosulfonsäure.
   c) Tetramethylbenzidin.
6. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Chlorhydrat liefert Dinitrotetramethylbenzidin.
7. Die Reduktion von Dinitrotetramethylbenzidin liefert Diaminotetramethylbenzidin.
8. Die Einwirkung von Natriumnitrit mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure auf Diaminotetramethylbenzidin liefert einen gefärbten, krystallwasserhaltigen Diazokörper.
9. Der Diazokörper mit β-Naphtol gekuppelt, liefert einen braunroten Azokörper.
10. Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure lagern das Chlorhydrat des Tetramethylbenzidindioxyds zu Dioxytetramethylbenzidin um.

Digitized by Google

II. Teil.

1. Durch die Oxydation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit neutraler *Caro*'scher Lösung entsteht das Aminoxyd der p-Dimethylaminobenzoësäure. Es liefert mit:

   a) Phenylhydrazin und Hydroxylamin: p-Dimethylaminobenzoësäure;

   b) mit Natriumnitrit und Salzsäure:

      1) 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoësäure;

      2) p-Nitrodimethylanilin.

Digitized by Google

Inhalts-Verzeichnis.

I. Ueber Tetramethylbenzidindioxyd.

Seite.

Theoretischer Teil 1

Experimenteller Teil 31

Oxydation von Tetramethylbenzidin 31

Tetramethylbenzidindioxyd 36

Chlorhydrat des Tetramethylbenzidindioxyds 39

Reduktionen α) Mit Zink und Salzsäure 42

β) Mit Schwefelwasserstoff 43

Zersetzung durch Kochen mit Wasser 44

Ferrocyanid des Tetramethylbenzidindioxyds 46

Chloroplatinat des Tetramethylbenzidindioxyds 47

Pikrat des Tetramethylbenzidindioxyds 48

Golddoppelsalz des Tetramethylbenzidindioxyds 50

Einwirkung von salpetriger Säure 51

Dinitrotetramethylbenzidin 53

Reduktion des Dinitrotetramethylbenzidins:

α) Mit Zink und Salzsäure 55

β) Mit Zinn und Salzsäure 57

Platindoppelsalz von Diaminotetramethylbenzidin 59

Einwirkung von salpetriger Säure auf Diaminotetramethylbenzidin 59

Kuppelungsprodukt mit β-Naphtol 63

Umlagerung von Tetramethylbenzidindioxyd 65

Digitized by Google

Seite.
Dioxytetramethylbenzidin 68
Einwirkung von schwefliger Säure auf Tetramethylbenzidindioxyd 71
Tetramethylbenzidindisulfonsäure 75
Tetramethylbenzidinmonosulfonsäure 78

II. Ueber p-Dimethylaminobenzaldehyd.

Theoretischer Teil 85
Experimenteller Teil 89
Oxydation von p-Dimethylaminobenzaldehyd 89
Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Oxydationsprodukt 92
Einwirkung von Hydroxylamin 94
Einwirkung von salpetriger Säure 95
Zusammenstellung der Resultate 98

Digitized by Google

Curriculum vitae.

Ich, *N. Leslie Gebhard,* wurde am 3. Januar 1881 geboren als Sohn des Herrn C. W. Gebhard, in Birmingham (England).

Ich genoss eine gründliche Schulbildung, die ich auf der King Edwards High School in Birmingham 1898 mit der «London University Matriculation Examination» abschloss.

Auf Grund weiterer Studien an der genannten King Edwerds High School und an der Universität in Birmingham bestand ich 1899 die «London Intermediate Science Examination» und erwarb 1901 den Titel eines Bachelor of Science an den Universitäten von Birmingham und London.

Nach einem Studium von vier weiteren Semestern, während ich als «Priestley Research Scholar» eine Dissertation «Ueber die Estern der optisch-aktiven Dimethoxypropionsäure» ausarbeitete, erlangte ich den Grad eines Master of Science in Birmingham.

Von dort kam ich auf die Empfehlung von Professor *P. F. Frankland* als «1851 Scholar» nach Zürich, wo ich unter der Leitung des Herrn *Professor Dr. E. Bamberger* die vorliegende Doktordissertation «Ueber Tetramethybenzidindioxyd und über die Oxydation des Dimethylaminobenzaldehyds» ausgeführt habe.

Digitized by Google